



**Manuel Joaquim  
Peixoto Marques  
Ribeiro**

**Valorização de resíduos industriais e formulação de  
novas composições cerâmicas: reactividade e  
comportamento térmico e eléctrico**



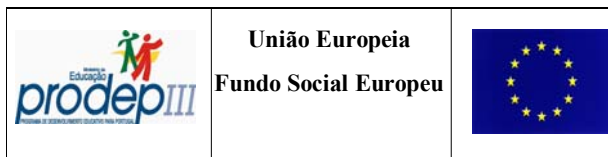


**Manuel Joaquim  
Peixoto Marques  
Ribeiro**

**Valorização de resíduos industriais e formulações de  
novas composições cerâmicas: reactividade e  
comportamento térmico e eléctrico**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica do Doutor João António Labrincha Batista, Professor Associado com agregação do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro, e co-orientação do Doutor José Maria da Fonte Ferreira, Professor Associado com agregação do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro

Projecto co-financiado pelo fundo Social Europeu no âmbito do concurso Público 4/5.3/PRODEP/2000, pedido de financiamento nº 1012.004, da medida 5/acção 5.3 – Formação Avançada de Docentes do Ensino Superior submetido pela Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Viana do Castelo



## **o júri**

presidente

Reitora da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor António Tomás da Silva Fonseca  
Professor Associado da Universidade de Aveiro

Doutor Fernando de Almeida Costa Oliveira  
Investigador Auxiliar do Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação

Prof. Doutor Manuel Afonso Magalhães da Fonseca Almeida  
Professor Associado com agregação da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Prof. Doutor João Carlos de Castro Abrantes  
Professor Adjunto da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Viana do Castelo

Prof. Doutor João António Labrincha Batista  
Professor Associado com agregação da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor José Maria da Fonte Ferreira  
Professor Associado com agregação da Universidade de Aveiro

## **agradecimentos**

O meu sincero agradecimento ao Doutor João António Labrincha Batista pela permanente disponibilidade demonstrada durante as inúmeras e longas sessões de orientação, discussão e finalização deste trabalho.

Quero também manifestar o meu reconhecimento pela colaboração e apoio do Doutor José Maria Ferreira, na co-orientação do trabalho.

Ao Doutor Stuart Blackburn pelo excelente auxílio dado na interpretação dos resultados de extrusão e na adaptabilidade do modelo de Benbow.

Ao Doutor Dilshat Tulyaganov agradeço as suas sugestões, principalmente durante a fase inicial do trabalho experimental.

Aos meus colegas de trabalho, Eng<sup>o</sup> António Labrincha pela troca de ideias, sugestões e ajuda laboratorial e Eng<sup>a</sup> Arlete Carvalho pela cuidada revisão final.

Ao Eng<sup>o</sup> Pedro Nunes pela ajuda na maioria dos trabalhos de extrusão e pela inestimável colaboração na idealização e concepção de novas fieiras.

Ao Doutor Augusto Luís pela disponibilidade e ajuda concedida na realização dos ensaios de microscopia.

À empresa Extrusal e em particular à Doutora Cristina Bóia, pela colaboração e disponibilidade demonstrada durante a realização do trabalho experimental.

A dispensa de serviço docente, imprescindível para o sucesso do trabalho, só foi possível pelos apoios concedidos pelo PRODEP III (acção 5.3), resultantes da candidatura apresentada pela Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Superior Politécnico de Viana do Castelo.

Ao Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, da Universidade de Aveiro, e à Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Superior Politécnico de Viana do Castelo, pelas facilidades concedidas na utilização das suas instalações.

Finalmente, aos Senhores Otávio Contente e Augusto Moreno pelo apoio nos trabalhos de oficina.

## resumo

A valorização de resíduos industriais e de sub-produtos da indústria extractiva pode ser obtida através da sua incorporação em matrizes cerâmicas. Neste trabalho avaliou-se a reutilização de lama de anodização de alumínio e de diatomite na formulação de quatro composições cerâmicas à base de alumina, mulite, cordierite e mistura das duas primeiras fases. A lama foi usada tal qual é processada na ETAR (húmida) e pré-tratada termicamente de diferentes maneiras: (i) seca a 110°C; (ii) calcinada a 1400°C. A sua caracterização envolveu determinações de composição (química e mineralógica), comportamento térmico, distribuição granulométrica, etc.

A adaptabilidade dos materiais para processamento foi testada através de diferentes técnicas, nomeadamente prensagem a seco, enchimento e extrusão. A conformação por extrusão foi estudada de forma exaustiva em dois tipos de extrusoras, de êmbolo e de tripla hélice com vácuo, dedicados à produção de tubos ocos.

O ajuste do nível de plasticidade das pastas foi conseguido pelo uso de aditivos comerciais (plastificantes e lubrificante), a partir de curvas de tensão/deformação obtidas por compressão. Para comparação usaram-se formulações cerâmicas comuns processadas industrialmente.

Durante a extrusão, a queda de pressão total ou parcial foi determinada experimentalmente e estimada matematicamente pelo modelo de Benbow. Este modelo permite distinguir o tipo de fluxo dominante em cada ensaio e avaliar, dessa forma, a contribuição maioritária para a queda total de pressão.

As amostras conformadas por diferentes métodos foram depois sinterizadas a diferentes temperaturas e/ou tempos de patamar, avaliando-se a evolução da densificação, da retracção e da resistência mecânica à flexão. Este estudo ajudou a definir as potencialidades de aplicação das novas formulações à base de resíduos/sub-produtos. Em particular, a avaliação da resistência à flexão a quente permitiu aferir a refractariedade do material, sendo esta uma das características mais importantes. Para comparação, usaram-se amostras de alumina, moloquite e cordierite comerciais.

A resposta eléctrica das amostras foi avaliada por espectroscopia de impedância e confirmou o seu carácter isolador. Os espectros de impedância reflectem o efeito complexo da composição, do processo de conformação e das condições de sinterização. Esta técnica revelou-se particularmente útil no estudo da influência de factores microestruturais na resistividade. Como exemplo, a ocorrência de sobrecozimento é facilmente detectada nesta avaliação. A aplicação de modelos matemáticos que descrevem a evolução da condutividade eléctrica em materiais compósitos foi testada considerando uma matriz de grãos isoladores envolvidos por fase vítrea melhor condutora. A quantidade volumica relativa desta fase e a sua distribuição espacial são os factores microestruturais relevantes no comportamento eléctrico destes materiais.

Este trabalho demonstra a viabilidade tecnológica da fabricação de materiais refractários e/ou isoladores eléctricos à base de resíduos/sub-produtos. A necessidade de pré-calcinação da lama, para melhor controlo de processamento, é penalizante em termos económicos.

## abstract

The reuse of Al-rich anodising sludge and sub-products such as diatomite as major components of advanced ceramics were tested in this work. Four different compositions were prepared, based on alumina, mullite, cordierite, and a mixture of the first two phases. The sludge was used as received (wet) and heat pre-treated in different ways: (i) dried at 110°C; (ii) calcined at 1400°C. Its complete characterisation involved determinations of chemical and mineralogical compositions, thermal behaviour, grain size distribution, etc.

The suitability of materials for ceramic processing was tested by using different shaping methods including dry pressing, slip casting and extrusion. The extrusion process was exhaustively studied, by using two different types of extruders (ram and triple-screw) for the production of hollow tubes.

The required level of plasticity was adjusted by using commercial additives (plasticizer and lubricant agents). Stress/deformation curves registered under compression were obtained for that purpose, being the actual formulations compared with common industrially-prepared ceramic pastes.

Upon extrusion, total and partial pressure drops were measured and estimated by using the Benbow's model, respectively. This mathematical model defined the dominant (sensible) contributions for the total pressure loss, helping to adjust working conditions. The nature of dominant plastic flow was also determined.

Sintering of different shaped products was also studied by measuring the evolution of densification, shrinkage and mechanical strength as a function of the temperature and/or soaking time. This study also helps to define possible applications for our new wastes-based formulations. In particular, the determination of flexural resistance at high temperature gives an idea about the refractoriness of the materials. For comparison, pure alumina, mullite, and cordierite commercial materials were also tested.

Since this type of materials is commonly used as electrical insulators, the electrical response of sintered bodies was estimated by impedance spectroscopy. Impedance spectra reflects the multiple effects of composition, shaping technique and sintering development of samples and was found very helpful in clarifying microstructural-dependent variables. As an example, signs of overfiring in samples sintered at very high temperatures and/or exposed for long time might be anticipated by the use of this technique. The use of mathematical models, defining the electrical conductivity evolution of composites, was also tested in the actual situation involving insulating grains and more conductive glassy phase in the matrix. The relative volumetric amount of glassy phase and its distribution along the matrix (dependent upon the grain size distribution and shape) were found the relevant microstructural features affecting the electrical behaviour of these materials.

The current work proved that it is viable, from a technological point of view, the fabrication of refractory and/or electrical insulating waste-based formulations. Weak points are mostly related with the need of Al-sludge pre-calcination to remove (at least partially) some soluble salts and better control further processing steps.

# Índice

<b>1. Introdução.....</b>	<b>1</b>
1.1. Reutilização de resíduos industriais.....	1
1.2. Materiais de engenharia.....	5
1.2.1. A alumina.....	5
1.2.2. A cordierite.....	9
1.2.3. A mulite.....	13
1.3. Processamento por extrusão.....	22
1.3.1. Aplicação do modelo de Benbow.....	28
1.3.2. O efeito da fase líquida na extrudibilidade.....	37
1.3.3. A fieira.....	42
1.3.4. Extrusora de hélice.....	49
1.3.5. Plastificantes e lubrificantes.....	52
1.4. Referências.....	56
 <b>2. Realização experimental.....</b>	 <b>67</b>
2.1. Preparação das pastas.....	67
2.2. Determinação da plasticidade (curvas tensão/deformação).....	68
2.3. Conformação.....	70
2.3.1. Prensagem.....	70
2.3.2. Enchimento.....	71
2.3.3. Extrusão.....	71
2.4. Resistência à flexão a quente.....	74
2.5. Espectroscopia de impedância.....	76
2.6. Outras técnicas.....	78
2.7. Referências.....	81
 <b>3. Resultados e discussão.....</b>	 <b>82</b>
3.1. Caracterização de matérias primas e formulação de composições.....	82
3.2. Conformação por prensagem.....	91
3.3. Resistência à flexão a quente.....	95

3.4. Conformação por enchimento.....	97
3.5. Conformação por extrusão.....	104
3.5.1. Ajuste da plasticidade – curvas tensão/deformação.....	104
3.5.2. Propriedades dos corpos extrudidos.....	111
3.5.3. Extrusora de êmbolo.....	116
3.5.4. Extrusora de hélices com vácuo.....	152
3.5.5. Comentários finais.....	162
3.6. Caracterização eléctrica.....	163
3.6.1. Composição 100LA.....	164
3.6.1.1. Evolução durante o aquecimento.....	178
3.6.1.2. Efeitos de conformação.....	184
3.6.2. Composição 42LA.....	189
3.6.2.1. Efeitos de conformação.....	203
3.6.2.2. Evolução durante o aquecimento.....	206
3.6.3. Composição 79,5LA.....	207
3.6.4. Composição 25LA.....	210
3.6.5. Comparação entre composições.....	214
3.7. Referências.....	216
<b>4. Conclusões gerais e sugestões de trabalho futuro.....</b>	<b>220</b>



## Lista de símbolos e abreviaturas

A	- área
$A_0$	- área da secção transversal da câmara de extrusão
$A'$	- constante definida por: $f_c/(1 - f_c)$
C	- capacidade eléctrica da amostra
$C_b$	- área de contacto da câmara por unidade de comprimento
$C_s$	- área de contacto da hélice por unidade de comprimento
D	- diâmetro da fieira
De	- diâmetro equivalente a uma fieira maciça
$D_m$	- diâmetro médio das partículas
$D_s$	- diâmetro da hélice
DPS	- grau de saturação de poros (“ <i>degree of pore saturation</i> ”)
DRX	- difracção de raios X
$D_0$	- diâmetro da câmara de extrusão
D(i)	- diâmetros de várias zonas da fieira
E	- espessura da amostra no início do ensaio de flexão a quente
EDS	- análise química por espectrometria de dispersão de energia
$E_a$	- energia de activação
$E_1$	- deformação após o ensaio de flexão a quente incluindo a espessura inicial da amostra
F	- força aplicada
H	- teor de humidade
IPS	- separação entre partículas (“ <i>interparticle separation</i> ”)
$K_f$	- índice de consistência
$K_p$	- constante de permeabilidade
L	- comprimento
$L_{ap}$	- distância entre apoios
$L_f$	- coeficiente de desmagnetização ou despolarização
$L_h$	- comprimento do orifício
M	- perímetro da fieira
MET	- microscopia electrónica de transmissão
MEV	- microscopia electrónica de varrimento

MRF - módulo de ruptura à flexão  
 N - número de orifícios na fieira  
 $N_s$  - velocidade de rotação da hélice  
 P - pressão de extrusão  
 $P_c$  - pressão calculada  
 PEG - polietilenoglicol  
 $P_{est}$  - pressão de extrusão estimada  
 $P_F$  - pressão do sistema de extrusão (para  $V = 0$ )  
 $P_{Fi}$  - pressão total na fieira Fi  
 $P_s$  - pressão exercida pela última hélice  
 PVA - álcool polivinílico  
 $P_1$  - pressão necessária para a pasta fluir através da zona de entrada da fieira  
 $P_2$  - pressão necessária para empurrar a pasta ao longo do comprimento da fieira  
 Q - caudal  
 $Q_{el}$  - elemento de fase constante  
 R - resistência eléctrica da amostra  
 $R_{DC}$  - resistência eléctrica da amostra, equivalente a uma determinação em dc (0 Hz)  
 $R_{ct}$  - resistência ao choque térmico  
 $R_0$  - raio do êmbolo (extrusora de Benbow)  
 R - razão de redução de fieira ( $= D_0/D$ )  
 V - velocidade de extrusão  
 $V_{rotura}$  - velocidade de extrusão, a partir da qual existe alteração nas curvas força de extrusão / velocidade de extrusão  
 $V^*$  - volume de líquido crítico  
 $\Delta V$  - variação de volume  
 $V$  - volume de fracção sólida  
 $V_{Cr}$  - volume crítico de partículas  
 $V_b$  - vector resultante de  $V_p + V_r$  (extrusora de hélice)  
 $V_p$  - vector da velocidade da pasta (extrusora de hélice)  
 $V_r$  - vector da diferença entre o vector da velocidade do êmbolo e o vector da velocidade da pasta (extrusora de hélice)  
 $V_t$  - velocidade de entrada

$Z$	- impedância
$Z'$	- parte real da impedância
$Z''$	- valor simétrico da parte imaginária da impedância
$dP$	- gradiente da queda de pressão, ao longo do canal de extrusão
$d_i$	- diâmetros interno do tubo extrudido
$d_m$	- diâmetro médio da amostra na zona de fractura
$d_0$	- diâmetros externo do tubo extrudido
$f$	- fracção volúmica da fase menos condutora
$f_c$	- fracção volúmica crítica da fase menos condutora (limite de percolação)
$f_0$	- frequência de relaxação
$h$	- altura do canal da hélice
$j$	- número complexo ( $\sqrt{-1}$ )
$\ell$	- espessura do filme lubrificante
$\ell_{\text{filme}}$	- espessura do filme lubrificante ao longo do comprimento da fieira
$m$	- índice de potência, associado com fluxo ao longo do comprimento da fieira (equação geral de Benbow)
$m_f$	- termo característico da <i>teoria dos meios efectivos</i>
$n$	- índice de potência, associado ao fluxo na zona de entrada da fieira (equação geral de Benbow)
$p(i)$	- perdas de pressão parciais ao longo da entrada e comprimento da fieira
$r$	- raio
$t$	- tempo
$z$	- parâmetro morfológico
$\Delta l$	- variação de comprimento
$\Delta P$	- perda de pressão ao longo da fieira
$\Delta P_c$	- variação da pressão calculada
$\Phi$	- ângulo da hélice do sem-fim
$\Phi_c$	- fracção volúmica da fase mais condutora ( $\Phi_c = 1 - f$ )
$\alpha$	- factor de velocidade, zona da entrada da fieira
$\alpha_1$	- factor de velocidade, zona da entrada da fieira (equação geral de Benbow)
$\alpha'$	- factor de velocidade, zona da entrada da fieira (equação de Benbow modificada)

$\beta$	- factor de velocidade, zona da fieira
$\beta_1$	- factor de velocidade, zona da fieira (equação geral de Benbow)
$\varepsilon$	- extensão elongacional
$\varepsilon_r$	- permitividade dieléctrica relativa
$\varepsilon_0$	- permitividade dieléctrica no vazio ( $8,85 \times 10^{-12}$ F/m)
$\dot{\gamma}$	- velocidade de corte
$\gamma_f$	- velocidade de corte do filme lubrificante
$\dot{\gamma}_{\text{hiato}}$	- velocidade de corte do espaço deformável
$\eta_r$	- viscosidade relativa
$\varphi$	- ângulo definido por $V_r$ e $V_b$ (extrusora de hélice)
$\lambda$	- módulo viscoso
$\mu$	- coeficiente de fricção
$\theta$	- semi-ângulo de cone de entrada na fieira
$\rho$	- resistividade eléctrica do material
$\sigma$	- tensão de corte
$\sigma_{el}$	- condutividade eléctrica
$\sigma_l$	- condutividade eléctrica da fase menos condutora
$\sigma_h$	- condutividade eléctrica da fase mais condutora
$\sigma_m$	- condutividade eléctrica da mistura (compósito)
$\sigma_y$	- tensão obtida por simulação computacional
$\sigma_0$	- tensão de cedência da pasta plástica
$\tau$	- tensão de corte imposta pela parede da fieira
$\tau_f$	- tensão aplicada no filme lubrificante
$\tau_{f0}$	- tensão de cedência do filme lubrificante
$\tau_0$	- tensão de corte desenvolvida pela parede da fieira, no início do movimento da pasta
$\omega$	- frequência angular

# 1. Introdução

## 1.1. Reutilização de resíduos industriais

Actualmente uma das maiores preocupações das sociedades desenvolvidas é a eliminação e/ou a redução dos resíduos, em particular os de origem industrial e potencialmente perigosos, que continuam a acumular-se a um ritmo crescente. A degradação do meio ambiente é, sem dúvida alguma, um dos problemas mais importantes que tem acompanhado a Humanidade nas últimas décadas. Por outro lado, a exploração dos recursos naturais e o desenvolvimento tecnológico são fenómenos que, incontrolados, podem provocar desequilíbrios ecológicos de consequências dificilmente previsíveis. É nesta perspectiva que a reutilização de diversos tipos de resíduos assume importância relevante. A reutilização directa de alguns resíduos é já uma realidade em Portugal, como acontece com a reciclagem de papel e do vidro.

No entanto, uma significativa fracção dos resíduos ou sub-produtos industriais não é directamente reciclável. Tradicionalmente estes resíduos têm sido depositados em aterros específicos, o que tem vindo a originar outro tipo de problemas como: a rápida extinção da capacidade projectada dos aterros, a existência de lixiviados de difícil tratamento, emissões gasosas, etc<sup>1</sup>.

A incorporação de resíduos industriais em produtos cerâmicos, ou outro tipo de materiais, pode constituir uma solução interessante, quer do ponto de vista ambiental (não utilização de aterros, redução do uso de recursos naturais, etc.) quer do ponto de vista económico (redução dos custos globais da matéria prima, custos de transporte e de deposição em aterro, etc.). Adicionalmente, a incorporação de resíduos num produto cerâmico é um método que assegura a inertização de elementos potencialmente tóxicos, uma vez que a sua reacção com a matriz cerâmica é potenciada a alta temperatura<sup>2</sup>.

Pode-se afirmar que existem requisitos básicos importantes para a incorporação de um resíduo na indústria cerâmica:

- *armazenamento selectivo e temporário*, de forma de garantir a obtenção de lotes com dimensão significativa e isentos de outros tipos de resíduos,
- *mistura de diferentes lotes*, com o objectivo de garantir uma boa homogeneidade,

- *pré-tratamento*, quando necessário, que envolve normalmente operações simples, como por exemplo: moagem, secagem, desferrização e calcinação.

A adequada caracterização de um resíduo é imprescindível à sua correcta reincorporação num produto cerâmico. O conhecimento sobre a composição química e mineralógica, o seu comportamento térmico, a distribuição de tamanho das partículas e a sua toxicidade (ensaios de lixiviação) são fundamentais<sup>2</sup>.

Nessa sequência, os estudos de valorização devem definir: as necessidades de pré-tratamento do resíduo, a selecção adequada de uma matriz cerâmica para incorporação, a avaliação das alterações induzidas nos processos de fabrico e no produto final e, eventualmente, a elaboração de novos produtos.

A Figura 1.1 sintetiza esquematicamente as etapas mais importantes a considerar quando se pondera a reutilização de um determinado resíduo numa matriz cerâmica.

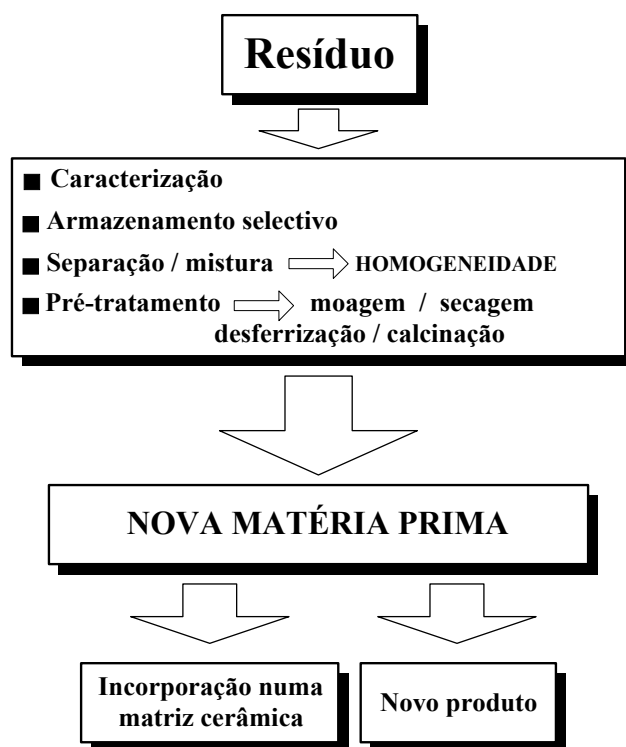


Figura 1.1 - Representação esquemática dos requisitos envolvidos na reincorporação de um resíduo numa matriz cerâmica.

Em termos energéticos, a reutilização pode também ser vantajosa, principalmente quando os resíduos provêm de indústrias de alto fogo (p.ex. escórias da siderurgia, cacos de

cerâmica, vidro, etc.) uma vez que as reacções de decomposição, fortemente endotérmicas, já ocorreram neste tipo de resíduos. Além disso, os resíduos com elevados teores de materiais orgânicos funcionam como uma fonte parcial de energia, aquando da cozedura do cerâmico.

Existe uma série de estudos que indica as potencialidades da reutilização de diferentes resíduos, quer industriais quer domésticos, em produtos cerâmicos. A Tabela 1.1 indica alguns dos trabalhos mais significativos, publicados nos três últimos anos.

Tabela 1.1 - Resumo de diferentes trabalhos de reutilização de resíduos sólidos, em matrizes cerâmicas ou similares.

<b>Autores</b>	<b>Tipo de resíduo</b>	<b>Produto final</b>
Zawrah e Khalil <sup>3</sup>	Resíduo industrial (hidróxido de cálcio)	Cimento refractário
Benavidez et al. <sup>4</sup>	Cinzas volantes	Matérias primas para a indústria cerâmica
Kavouras et al. <sup>5</sup>	Cinzas	Produtos vítreos
Karamanov et al. <sup>6</sup>	Cinzas de incineradora municipal	Vidro cerâmico
Ferreira et al. <sup>7</sup>	Cacos de porcelana	Peças de porcelana
Monteiro e Silva <sup>8</sup>	Resíduos oleosos	Tijolos e telhas
Kurama e Kara <sup>9</sup>	Cinzas volantes	Tijolos e telhas
Gheorghe et al. <sup>10</sup>	Resíduos da indústrias de cromagem e niquelagem	Matrizes cerâmicas e cimentosas
Karamanov et al. <sup>11</sup>	Lamas metalúrgicas; Resíduos da maquinaria do aço; Escórias de alto forno; Apara de vidro	Vidros ferrosos
Ekonomakou et al. <sup>12</sup>	Lamas de tratamento de água	Tijolos
Couto et al. <sup>13</sup>	Lamas de galvanização	Tijolos
Saikia et al. <sup>14</sup>	Lamas oleosas	Tijolos
Barbieri et al. <sup>15</sup>	Cinzas de resíduos municipais e industriais	Vidros
Hermans et al. <sup>16</sup>	Vidro de televisões usadas	Vidro
Oliveira et al. <sup>17</sup>	Lama de cal – indústria de papel	Revestimento cerâmico (semi-grés)

Da análise da tabela anterior constata-se que uma boa parte das soluções estudadas, em termos de reutilização de resíduos sólidos na indústria cerâmica, direcciona-se, preferencialmente, para os materiais de construção: tijolos e telhas. Uma das possíveis razões é a menor exigência de qualidade destes materiais (p.ex. em termos de resistência mecânica, cor, retracções e porosidade)<sup>13</sup>. Por outro lado, a incorporação de resíduos industriais ou domésticos neste tipo de produtos, tem muitas das vezes um efeito positivo





A recuperação das águas de lavagem é feita por um processo simples de filtração (filtroprensagem) e estima-se que dê origem, só nos países da Comunidade Económica Europeia, a cerca de 100 000 toneladas/ano<sup>19,20</sup>.

Estas lamas são constituídas na sua maior parte por hidróxido de alumínio coloidal, alguns sulfatos provenientes da neutralização do meio (p.ex.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ), água (cerca de 85% em peso) e por alguns sais solúveis (de Na, K, Mg, Ca)<sup>20</sup>. De um modo geral, este tipo de lamas não é considerado resíduo perigoso, mas o elevado volume gerado, associado à dificuldade de desidratação, implica elevados custos de armazenamento e posterior transporte até aos aterros dedicados. Informações mais pormenorizadas sobre este tipo de lamas foram recentemente apresentadas por Pereira<sup>22</sup>.

Por outro lado, a natureza da lama, essencialmente aluminosa após calcinação, e a relativa constância temporal da sua composição, quando proveniente da mesma unidade fabril, permitem perspectivar a sua reutilização como uma matéria prima de base no processamento de novos produtos, tal como indicam alguns estudos já efectuados<sup>19-25</sup>. A lama de anodização tem sido previamente seca e/ou calcinada e posteriormente utilizada na formulação de novas composições cerâmicas, dando origem a diferentes misturas, com incorporação de algumas matérias primas tradicionais, nomeadamente: argilas e caulinos (como materiais plásticos).

A reutilização deste tipo de lamas aluminosas tem sido também investigada em aplicações alternativas: como “cola” no fabrico de papel quando dispersa em meio apropriado, como floculante-coagulante em estações de tratamento de águas, convertidas em óxido de alumínio<sup>26</sup> ou incorporadas noutros tipos de produtos nomeadamente em cimento Portland<sup>27</sup>.

O processamento de diferentes produtos cerâmicos refractários à base de mulite, alumina ou cordierite pode não só revelar excelente oportunidade de reutilização das lamas de anodização, como também representar uma valorização económica adequada.

## **1.2. Materiais de engenharia**

### **1.2.1. A alumina**

A alumina e os compostos à base de alumina dominam a maioria dos produtos cerâmicos, não apenas pelas suas excelentes propriedades mecânicas, térmicas e químicas mas também pelo seu particular comportamento eléctrico<sup>28</sup>.

A alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) pode ser obtida a partir da decomposição de diferentes hidróxidos: gibbsite, boemite, bayerite ou diásporo (Figura 1.3). A fase final, denominada normalmente por  $\alpha$ -alumina (ou corundo) encontra-se definitivamente presente a partir dos 1000-1050°C, excepto para o caso do diásporo em que a sua presença é antecipada ( $\pm 500^\circ\text{C}$ )<sup>29</sup>.

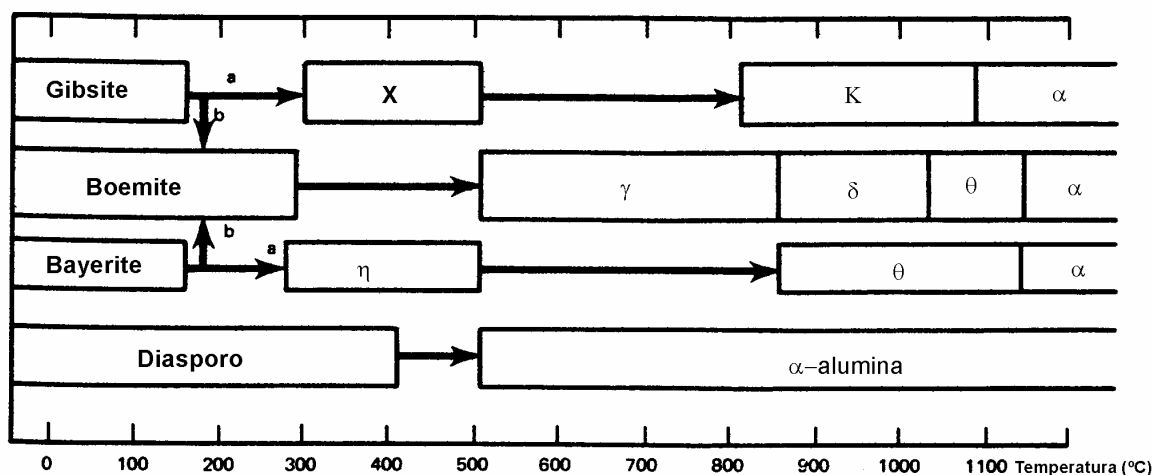


Figura 1.3 - Sequência da desidratação de diferentes hidróxidos de alumina em ar, onde as zonas “abertas” são zonas de transição. A passagem **b** é favorecida pela humidade, alcalinidade e tamanho de partícula ( $\geq 100 \mu\text{m}$ ), enquanto que a passagem **a** ocorre apenas com partículas inferiores a  $10 \mu\text{m}$ <sup>29</sup>.

Apesar dos cerâmicos à base de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  serem há muito exaustivamente estudados, o interesse na investigação de novas técnicas de obtenção de fases aluminosas e na caracterização das suas propriedades, continua a ser uma área nobre de pesquisa<sup>30-40</sup>.

Nettleship et al.<sup>36</sup> estudaram a evolução da distribuição de tamanhos de grão durante a sinterização de alumina comercial (com 98,8% de pureza). Concluíram que para temperaturas relativamente baixas ( $< 1600^\circ\text{C}$ ) o crescimento dos grãos de alumina não é normal, mas pode ainda ser descrito por uma função contínua (Figura 1.4).

Kaya e Butler<sup>37</sup> filtraram e extrudiram uma boemite comercial ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ), para obterem corpos cerâmicos de  $\alpha$ -alumina bem densificados ( $> 99\%$  de densidade relativa) a temperaturas relativamente baixas (1100-1200°C, durante 2 horas). Para o efeito usaram pós de boemite muito finos (30 e 200 nm) e constataram que a extrusão das amostras lhes permitia reduzir a temperatura de sinterização para 1100°C. Concluíram existir uma

significativa contribuição do processo de conformação na densificação em verde das amostras e, conseqüentemente, na sua densificação final.

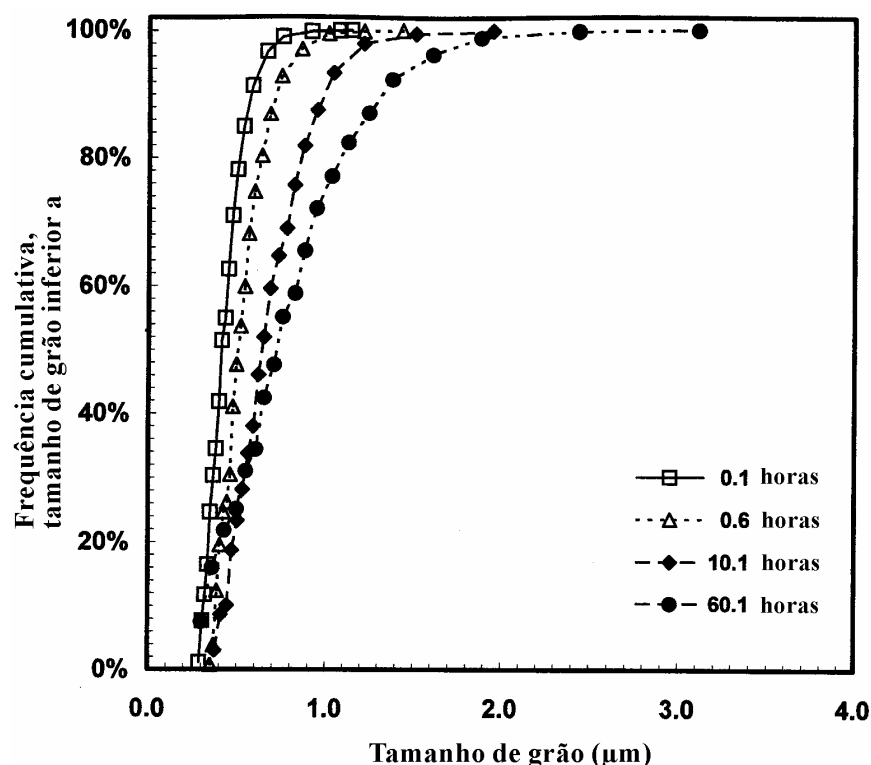


Figura 1.4 - Distribuição de tamanho de grão, para diferentes tempos de sinterização a 1350°C<sup>36</sup>.

Naga e Aziz<sup>39</sup> estudaram o efeito da razão alumina / argila nas propriedades de uma porcelana eléctrica aluminosa aditivada com dolomite e BaO. Estes investigadores concluíram que uma razão alumina/argila elevada origina um aumento da densidade das amostras e da temperatura de densificação, mas provoca uma diminuição da resistência mecânica. Por outro lado, observaram que a resistência eléctrica e a constante dieléctrica, aumentam com o aumento dessa razão e que a adição de dolomite e BaO (5 % em peso de cada) promove densificação e conseqüentemente, origina a diminuição da temperatura de cozedura.

A Figura 1.5 apresenta a evolução da condutividade eléctrica da  $\alpha$ -alumina com a temperatura, em cristais únicos e amostras policristalinas<sup>29</sup>.

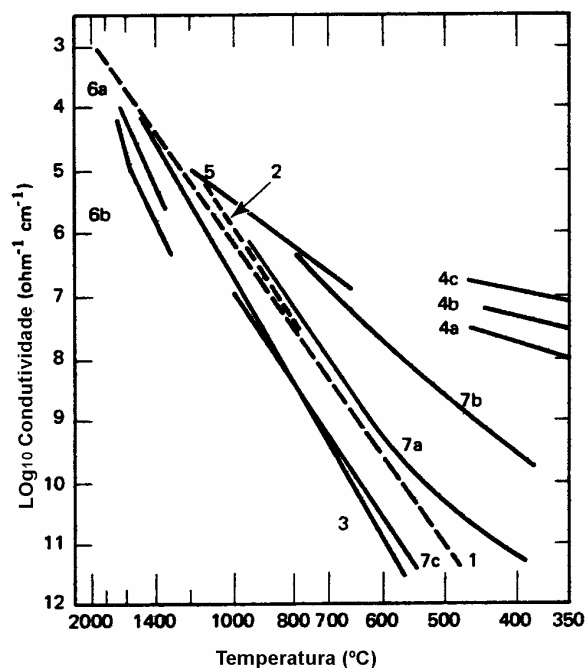


Figura 1.5 - Curvas de Arrhenius da condutividade da  $\alpha$ -alumina<sup>29</sup>. As linhas a tracejado referem-se a cristais únicos e a cheio a amostras policristalinas. (1) e (2) diferentes autores, em (2) cristal único obtido a 1800°C durante 4 horas, testado em ar; (3) amostra com 99,97 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  testada em vácuo; (4) a, b, c repetição dos testes em vácuo; (5) amostra com 27 % de porosidade, medida em regime ac e em ar; (6) amostras sinterizadas a 1900°C durante 7 horas e com 3 % porosidade, **a** a 1 atm de oxigénio, **b** em oxigénio a  $10^{-5}$  atm; (7) aluminas comerciais (Coors Porcelain Company), 7a AD-995, 7b Ad-85 e 7c AD-99C.

A Tabela 1.2 enumera uma série de propriedades características da  $\alpha$ -alumina.

Há muito que se sabe que a presença de pequenas quantidades de  $\text{Na}_2\text{O}$  na  $\alpha$ -alumina dá origem a uma nova fase: a  $\beta$ -alumina ( $\text{NaO}_2 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Em 1969, Duncan e Creyke<sup>41</sup> indicaram que a presença de baixos teores de  $\text{Na}_2\text{O}$  (0,04 %, em peso - cerca de 300 ppm de Na) era suficiente para a formação de  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Esta fase é estável, mesmo acima de 1650°C, desde que não exista nenhuma renovação de ar no interior do forno. Por outro lado, se existir um fluxo de ar envolvendo a amostra durante a sinterização, a  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  será eliminada pela volatilização progressiva de  $\text{Na}_2\text{O}$ . Os mesmos investigadores<sup>41</sup> já reconheciam que existia uma relação directa entre a presença da  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  e as elevadas perdas dieléctricas, nos corpos de alumina sinterizada.

Tabela 1.2 - Propriedades da  $\alpha$ -alumina, ou de materiais com elevado teor em alumina, referidas por diferentes investigadores.

Propriedade	
Densidade <sup>35,41,42</sup>	3,7-4,0 g/cm <sup>3</sup>
Coefficiente de expansão térmica - 90 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (25-800°C) <sup>43</sup>	8,1 x 10 <sup>-6</sup> /°C
Coefficiente de expansão térmica, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> densa (50-200°C) <sup>35</sup>	5-7 x 10 <sup>-6</sup> /°C
Condutividade térmica, 92-96% densificação (a 20°C) <sup>30</sup>	25,9-32,8 W/(m.K)
Constante dieléctrica, $\epsilon_r$ , 90 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (25°C, 1 MHz) <sup>43</sup>	8,8
Perda dieléctrica (tan $\delta$ , a 1 MHz) <sup>44</sup>	4,4 x 10 <sup>-4</sup>
Energia de activação eléctrica (Ea) <sup>29</sup>	$\approx$ 3,0 eV
Resistividade eléctrica - 95 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a 20°C) <sup>28</sup>	$> 10^{14}$ $\Omega$ .cm
Resistividade eléctrica - 95 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a 1000°C) <sup>28</sup>	7 x 10 <sup>5</sup> $\Omega$ .cm
Resistividade eléctrica - 99,97 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a 1000°C) <sup>29</sup>	7 x 10 <sup>6</sup> $\Omega$ .cm
Resistência mecânica - 90 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / flexão <sup>43</sup>	$\approx 330 \pm 48$ MPa
Resistência mecânica - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> prensada 1450°C (40 MPa)/ flexão <sup>45</sup>	860 MPa
Resistência ao choque térmico, R <sub>ct</sub> (*), amostras 3x4x45 mm <sup>46</sup>	200°C
Resistência ao choque térmico, R <sub>ct</sub> (*), amostras 9x12x45 mm <sup>46</sup>	175°C
Módulo de elasticidade - 90 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (módulo de Young) <sup>43</sup>	275 $\pm$ 40 GPa

(\*)R<sub>ct</sub> é a diferença de temperatura máxima admissível no corpo, em condições estáveis de aquecimento, sem que ocorra fissuração.

Materiais à base de  $\beta$ -alumina e de  $\beta''$ -alumina (Na<sub>2</sub>O.xAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com 1,25 < x < 1,4) têm vindo a ser desenvolvidos por apresentarem elevada condutividade iónica, por migração dos iões Na<sup>+</sup> ( $\approx$  800°C), e baixa condutividade electrónica mesmo a elevadas temperaturas<sup>44,47,48</sup>.

Uma das aplicações mais frequentes da  $\beta$ -alumina é como electrólito sólido em sensores de gás de elevada temperatura, dada a sua estabilidade química e física nas condições de trabalho<sup>47,49</sup>. A elevada mobilidade do ião Na<sup>+</sup>, que ocorre em planos determinados da estrutura cristalina da  $\beta$ -alumina, permite também eventuais trocas iónicas com outros iões mono-, bi- e tri-valentes. Os materiais daí resultantes encontram aplicações no campo da óptica e da fotoluminescência<sup>44</sup>.

### 1.2.2. A cordierite

A cordierite é um composto do sistema MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, com a seguinte composição estequiométrica: 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5SiO<sub>2</sub>.2MgO<sup>50</sup>. Apresenta uma estrutura polimórfica com três diferentes fases: uma metaestável ( $\mu$ -cordierite), cordierite hexagonal ( $\alpha$ -cordierite) e

ortorrômbica ( $\beta$ -cordierite). Estas fases, a  $\beta$ -cordierite em particular, têm um coeficiente de expansão térmica muito baixo, característica que os torna desejáveis para aplicações que exigem uma elevada resistência ao choque térmico<sup>50,51</sup>.

Na verdade, os produtos cerâmicos à base de cordierite têm vindo a ser usados numa grande variedade de aplicações<sup>52</sup>. Recentemente, com as exigências de controlo de emissões gasosas impostas à indústria automóvel, a cordierite passou a ser o principal material usado na produção de suportes catalíticos dos modernos veículos motorizados<sup>50-53</sup>, relançando o interesse pelo estudo do seu processamento e caracterização. Actualmente, produtos à base de cordierite são ainda usados como substrato na indústria electrónica<sup>54</sup>, como mobília refractária em diferentes tipos de fornos<sup>50</sup> e como suporte de permutadores de calor em turbinas a gás<sup>50</sup>. Outra propriedade importante da cordierite é a sua elevada resistência ao ataque químico, o que a torna atractiva para a produção de tubagens destinadas a produtos corrosivos<sup>50</sup>.

A fase  $\alpha$ -cordierite, mais frequente, pode ser facilmente obtida por reacção no estado sólido, numa gama de temperaturas compreendida entre 1300-1400°C. As matérias primas mais usadas para o seu fabrico são: talco, caulino e alumina, que têm uma aceitável relação custo/grau de pureza<sup>50</sup>. O uso de aditivos (como por exemplo  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) asseguram a presença de uma fase líquida durante a sinterização, favorecendo a cinética de formação da cordierite e, conseqüentemente o abaixamento da temperatura de cozedura<sup>50</sup>.

A baixa expansão térmica da cordierite está relacionada com a elevada anisotropia desta propriedade segundo os eixos cristalográficos. Enquanto que na direcção do eixo **a** entre 0-1000°C se observam expansões, na direcção do eixo **c** registam-se contracções, resultando por isso uma expansão total muito baixa (ou próxima de zero)<sup>52,55</sup>, ver Figura 1.6-A.

Evans et al.<sup>52</sup> indicaram que as “folhas” paralelas, constituídas por anéis hexagonais de catiões coordenados tetraedricamente, são perpendiculares a **c** (Figura 1.6-B). Em corpos extrudidos, onde a pressão exercida sobre o fluxo de pasta dá origem a orientações nas partículas (como no caso da produção dos suportes catalíticos), as dilatações térmicas lineares podem diferir, quando se compara a expansão calculada na direcção de extrusão com as expansões determinadas nas outras duas direcções<sup>52</sup>.

A presença de impurezas (por exemplo:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ <sup>50</sup>;  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ <sup>57</sup>;  $\text{B}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ <sup>58</sup>;  $\text{CaO}$ <sup>59</sup>) interfere na sinterização das pastas cordieríticas e no coeficiente de expansão final.

Também o grau de moagem das matérias primas de partida e a consequente densificação em verde condicionam a reactividade das composições de cordierite<sup>53,54,57</sup>.

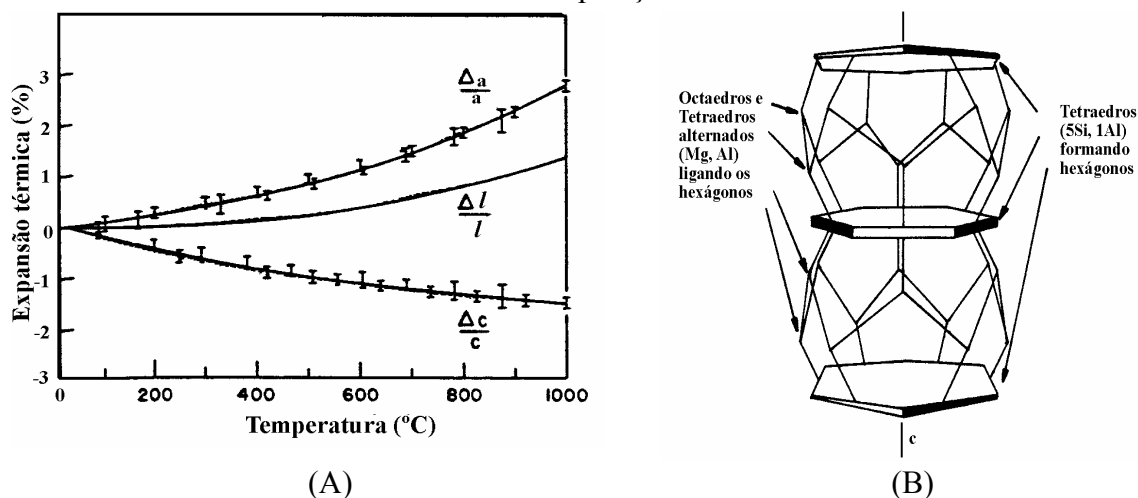


Figura 1.6 - (A) Diferenças na expansão térmica axial da cordierite, segundo os eixos **a** e **c** ( $\frac{\Delta l}{l}$  = expansão total)<sup>52,56</sup>. (B) Estrutura cristalina da cordierite<sup>52</sup>.

Schmidbauer e Mirwald<sup>60</sup> caracterizaram electricamente a cordierite, por espectroscopia de impedância, e concluíram que a anisotropia característica da estrutura da cordierite interfere na resposta eléctrica das amostras. Na direcção de medição coincidente com o eixo **c**, direcção [001], verificaram existir dois arcos (embora se observe apenas um bastante abatido) enquanto que na direcção [100] a resposta se caracteriza por um arco simples. Estes investigadores sugeriram que os dois arcos na direcção [001] (I e II, Figura 1.7) se devem a processos de transporte de carga diferentes, enquanto que na direcção [100] predomina um único processo de transporte. Isso indica que o arco I está relacionado com o processo de transporte de carga que ocorre nos “canais” paralelos à direcção [001] e que se admite serem os espaços inter-camadas. Se esta hipótese de condução pelos canais estiver correcta, o arco II e o arco simples na direcção [100] estão relacionados com o transporte de carga através da malha estrutural da cordierite. Finalmente, sugeriram que as energias de activação obtidas são demasiado baixas para um mecanismo de condução exclusivamente iónico<sup>60</sup>.

As conclusões apontadas por estes autores<sup>60</sup> não deixam, no entanto, de ser questionáveis, uma vez que as diferenças entre os arcos apresentados, ligeiramente abatidos, não é assim tão óbvia e as energias de activação obtidas não deixam antever variações muito assinaláveis no mecanismo de condução.

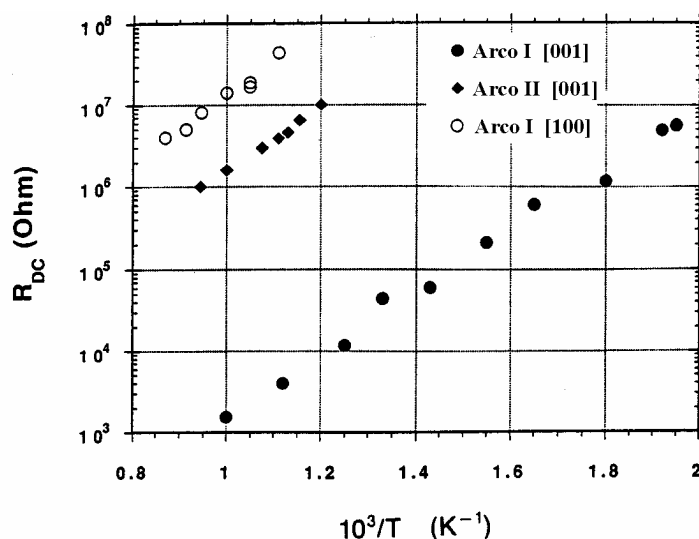


Figura 1.7 - Curva de Arrhenius da resistência medida segundo diferentes direcções cristalográficas da cordierite. Os arcos na direcção [001] originam energias de activação mais baixas, 0,75 eV (arco I) e 0,83 eV (arco II). Na direcção [100] tem-se 0,85 eV<sup>60</sup>.

A Tabela 1.3 refere uma série de propriedades características da cordierite.

Tabela 1.3 - Propriedades da cordierite referidas por diferentes investigadores.

Propriedade	
Densidade <sup>54,61,62</sup>	2,5-2,6 g/cm <sup>3</sup>
Coefficiente de expansão térmica (20-400°C) <sup>63</sup>	1,26 x 10 <sup>-6</sup> /°C
Coefficiente de expansão térmica (25-800°C) <sup>43,64</sup>	1,50 x 10 <sup>-6</sup> /°C
Coefficiente de expansão térmica (20-1000°C) <sup>63</sup>	2,64 x 10 <sup>-6</sup> /°C
Coefficiente de expansão térmica, direcção [001] (20-600°C) <sup>59</sup>	-1,34 x 10 <sup>-6</sup> /°C
Coefficiente de expansão térmica, direcção [100] (20-600°C) <sup>59</sup>	3,34 x 10 <sup>-6</sup> /°C
Condutividade térmica (a 20°C) <sup>62,65</sup>	1,2-2,5 W/(m.K)
Constante dieléctrica, ε <sub>r</sub> (25°C, 1 MHz) <sup>43</sup>	5,0
Perda dieléctrica (tan δ, a 1 MHz) <sup>65</sup>	7 x 10 <sup>-3</sup>
Energia de activação eléctrica (E <sub>a</sub> ) <sup>60</sup>	0,75-0,85 eV
Resistividade eléctrica (a 1000°C) <sup>63</sup>	4,6 x 10 <sup>5</sup> Ω.cm
Resistividade eléctrica (a 850°C) <sup>63</sup>	2,5 x 10 <sup>6</sup> Ω.cm
Resistência mecânica (flexão) <sup>43</sup>	245 ± 35,5 MPa
Resistência mecânica (compressão) <sup>62</sup>	562,32 MPa
Resistência ao choque térmico, R <sub>ct</sub> (*) <sup>61</sup>	970 ± 91°C
Módulo de elasticidade (módulo de Young) <sup>43,66</sup>	139 ± 20 GPa

(\*) R<sub>ct</sub> é a diferença de temperatura máxima admissível no corpo, em condições estáveis de aquecimento, sem que ocorra fissuração.



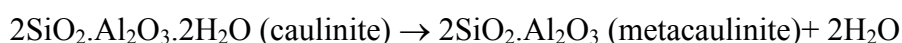
### 1.2.3. A Mulite

A mulite é provavelmente o material mais importante na área dos cerâmicos convencionais obtidos a partir de argilas, devido ao facto de ser o principal constituinte formado durante a cozedura de produtos de porcelana, grés, sanitários, faiança e da maioria dos cerâmicos estruturais<sup>67</sup>.

Durante as últimas décadas tem-se dado muita atenção à mulite como material de engenharia de alta temperatura e, consequentemente, ao estudo e desenvolvimento sistemático de diferentes métodos de obtenção desta fase cristalina<sup>67-71</sup>. O interesse no estudo da cinética de formação da mulite surge frequentemente associado à investigação da sinterabilidade da porcelana e à decomposição do argilomineral presente no caulino: a caulinite<sup>72-78</sup>.

Trabalhos recentes<sup>76,77</sup> apresentam a evolução da transformação de um caulino com o aumento da temperatura, da seguinte forma:

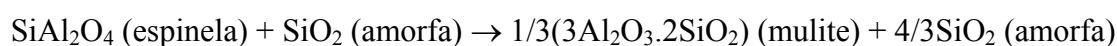
1.  $T = 400-600^{\circ}\text{C}$



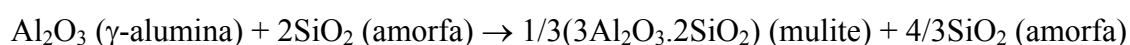
2.  $T \approx 980^{\circ}\text{C}$        $2\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (metacaulinite)} \rightarrow \text{SiAl}_2\text{O}_4 \text{ (espinela)} + \text{SiO}_2 \text{ (amorfa)}$

ou       $2\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (metacaulinite)} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (}\gamma\text{-alumina)} + 2\text{SiO}_2 \text{ (amorfa)}$

3.  $T > 1100^{\circ}\text{C}$



ou ainda



Para  $T > 1200^{\circ}\text{C}$  a sílica amorfa tende a formar cristobalite, que acima dos  $1500^{\circ}\text{C}$  se transforma novamente em sílica amorfa<sup>76</sup>.

Outros autores<sup>75,79</sup> apontam ainda para a presença de mulite primária aos  $1100^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$  (mulite 1:1) e que só para temperaturas superiores a  $1200^{\circ}\text{C}$  surge a mulite secundária,  $3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$  (mulite 3:2). No caso da mulite secundária Lee e Iqbal<sup>75,80</sup> identificam ainda dois tipos (tipo II e III) e referem que a diferença surge no maior alongamento dos cristais de mulite para o último tipo. Estes investigadores concluem que a

mulite do tipo III, ou mulite terciária, se encontra associada à matriz líquida e precipita em zonas onde o líquido é mais rico em alumina.

Outros trabalhos<sup>81,82</sup> apontam para a existência de mulite 2:1 ( $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ), que se pode formar a temperaturas relativamente baixas (cerca de  $1000^\circ\text{C}$ ) apenas em situações em que a presença de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é abundante. A mulite 2:1 transforma-se posteriormente na mulite 3:2 a temperaturas da ordem dos  $1650^\circ\text{C}$ <sup>81</sup>.

Baudín e Villar<sup>83</sup> estudaram ainda a influência do tratamento térmico na microestrutura da mulite 3:2, para temperaturas compreendidas entre  $900$ - $1630^\circ\text{C}$  e na presença de baixos teores de alcalis. Estes investigadores concluíram que a presença de 0,28 % em peso de  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO}$ , como impurezas principais, dá origem a uma redistribuição da microestrutura através de um equilíbrio que envolve três etapas: a dissolução dos grãos de mulite, a formação de uma fase líquida e um crescimento de grão a partir da fase líquida. À medida que a temperatura aumenta, o crescimento de grão a partir da fase líquida sobrepõe-se ao efeito da dissolução dos grãos de mulite e desenvolve-se uma microestrutura bimodal, com um aumento do número de grãos lamelares.

A composição de partida também condiciona o processo de mulitização, sendo no entanto o efeito da razão alumina/sílica o factor mais importante na evolução do crescimento dos grãos de mulite<sup>84</sup>. Demonstra-se que a reacção de mulitização fica completa a uma temperatura muito inferior, se a quantidade de alumina na amostra for superior à correspondente estequiometria da mulite.

Por outro lado, se o teor de alumina presente for muito elevado, após a reacção de mulitização ficar completa, o excesso de alumina pode dar origem a um rearranjo estrutural e ocorrer cristalização de  $\alpha$ -alumina, embora o crescimento desta nova fase não se efectue por extracção de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  da mulite, uma vez que as forças de ligação à estrutura são muito elevadas<sup>85</sup>.

Xiao e Mitchell<sup>82</sup> referem a mulite como um composto não-estequiométrico,  $\text{Al}_2[\text{Al}_{2+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}]$ , e correspondente a uma zona entre 69,0-84,3% no sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  (Figura 1.8). No entanto, indicam que as denominadas mulites 3:2 e 2:1 são compostos estequiométricos, que ocorrem quando  $x$  é igual a 0,25 e 0,4, respectivamente<sup>81,82-86</sup>. Dabbs et al.<sup>86</sup> indicam ainda que  $0,17 \leq x \leq 0,6$ .

Alguns investigadores<sup>82</sup> observaram a dissolução de mulite 3:2, na gama de temperaturas entre 1900-2000°C, numa amostra comercial de elevada pureza (apenas com 0,41 % de Na<sub>2</sub>O e menos de 0,1 % de outras impurezas). Estes investigadores confirmam que se forma uma solução líquida de SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com um teor molar de alumina de 60%. O sistema tende a formar um equilíbrio entre a fase gasosa (ar, vapor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e vapor de SiO<sub>2</sub>) e a fase líquida (solução SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). No entanto, no caso estudado, o equilíbrio termodinâmico não é atingido, porque existe uma perda contínua de componentes do material sólido, atribuível a dois factores: *evaporação e reacção*<sup>82</sup>.

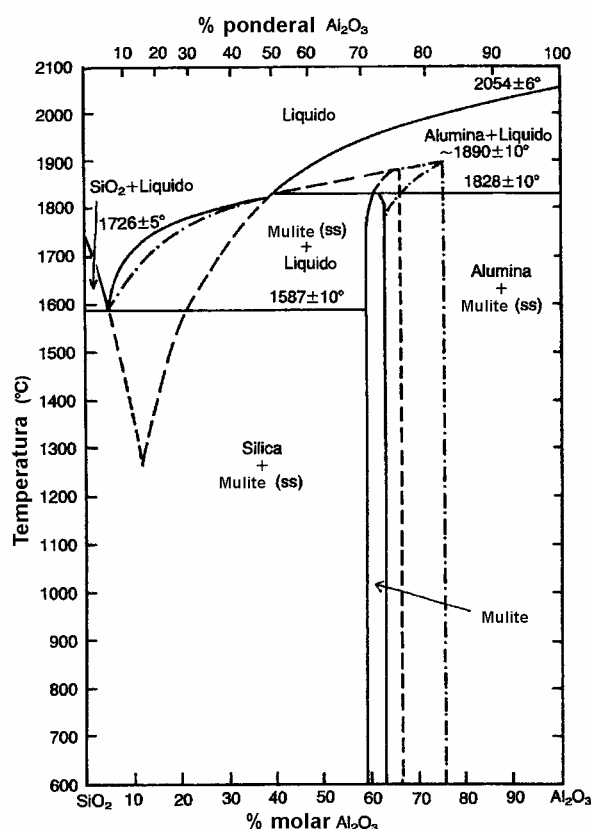
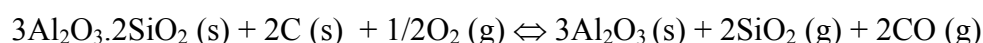
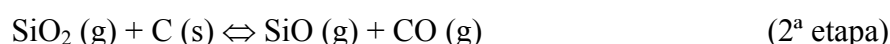
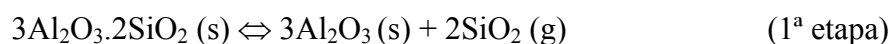


Figura 1.8 - Diagrama de fases em equilíbrio do sistema SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>82</sup>.

Nesse sentido, propuseram que o processo de reacção, no interior de um forno de grafite, ocorre da seguinte forma<sup>82</sup>:



Dada a presença abundante de carbono (disponível nos elementos de aquecimento e no sistema de isolamento do próprio forno) a pressão do vapor de  $\text{SiO}_2$  é extremamente baixa, na sequência da 2ª reacção. Devido ao contínuo consumo de vapor de  $\text{SiO}_2$ , a 1ª reacção ocorre até que toda a sílica, presente na fase líquida, seja consumida. Como consequência, os vapores de sílica tendem a depositar-se nas superfícies “frias” dos componentes do forno<sup>82</sup>.

Krishnan et al.<sup>87</sup> estudaram a estrutura do líquido  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  (correspondente à composição da mulite 3:2), numa gama de temperaturas entre 1427-1927°C e em condições de arrefecimento normal e de arrefecimento rápido. Este estudo demonstrou que existe uma tendência para o agrupamento dos tetraedros  $\text{SiO}_4$  durante o arrefecimento, o que resulta num rápido aumento da viscosidade do líquido, situação que é consistente com o facto de  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  ser um líquido pouco estável e que poderá inclusivamente originar imiscibilidade metaestável, mesmo a baixas temperaturas.

McConville et al.<sup>78</sup> estudaram a diferença na evolução microestrutural, durante a cozedura de uma caulinite, em amostras em pó e extrudadas. Para o efeito centraram os estudos entre 800 e 1400°C, sujeitaram as diferentes amostras ao mesmo tratamento térmico e avaliaram as microestruturas obtidas por MET. As diferenças registadas estão esquematicamente representadas na Figura 1.9.

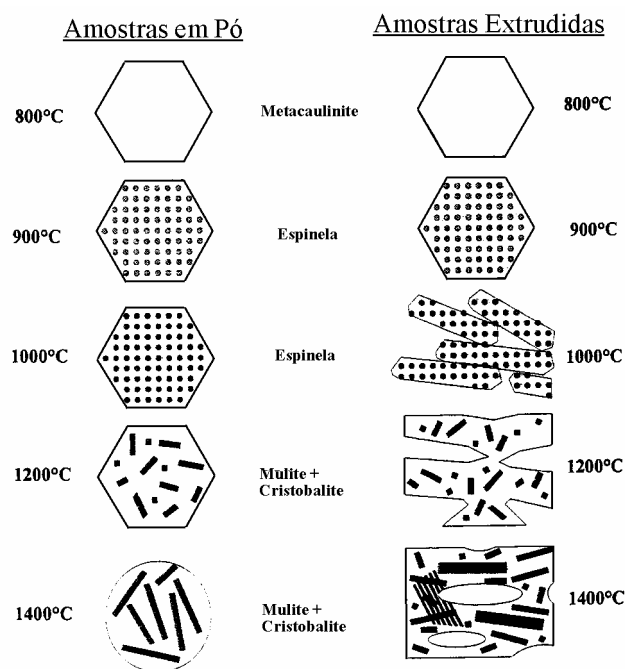


Figura 1.9 - Desenvolvimento esquemático das diferenças microestruturais entre amostras de caulino, em pó e extrudadas, durante a cozedura<sup>78</sup>.

Estes estudos<sup>78</sup> permitiram concluir que a 1000°C a espinela, que cristaliza em ambas as amostras, aparenta estar menos orientada nas amostras extrudidas e que para temperaturas de cozedura acima dos 1300°C, os cristais de mulite, nessas amostras mais densas, apresentam o dobro do tamanho dos cristais das amostras em pó (100 nm x 50 nm nas amostras em pó, contra 200 nm x 100 nm nas amostras extrudidas). Verificaram ainda que a cristobalite apenas é detectável a 1400°C nas amostras extrudidas. A justificação apresentada baseia-se no facto de o crescimento dos cristais de mulite, em forma de agulha<sup>68,69,72</sup>, ser feito à custa do transporte de material entre as partículas originais de metacaulinite (trocas entre as regiões ricas em sílica amorfa e regiões ricas em  $\gamma$ -alumina). Como as distâncias entre as partículas extrudidas são menores (menor energia livre de superfície) o fluxo viscoso torna-se mais fácil neste tipo de amostras<sup>78</sup>.

Dois investigadores, Souto e Guitian<sup>69</sup>, procederam à purificação da mulite por redução e volatilização das impurezas presentes nas amostras (cerca de 3% em peso de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , etc.) a temperaturas relativamente baixas (1300-1450°C) em forno de grafite e durante 1-8 horas. Surpreendentemente, constataram que para além da diminuição da fase vítrea, que vai vaporizando, surge corundo nas extremidades das agulhas de mulite, numa sequência esquematicamente proposta na Figura 1.10.

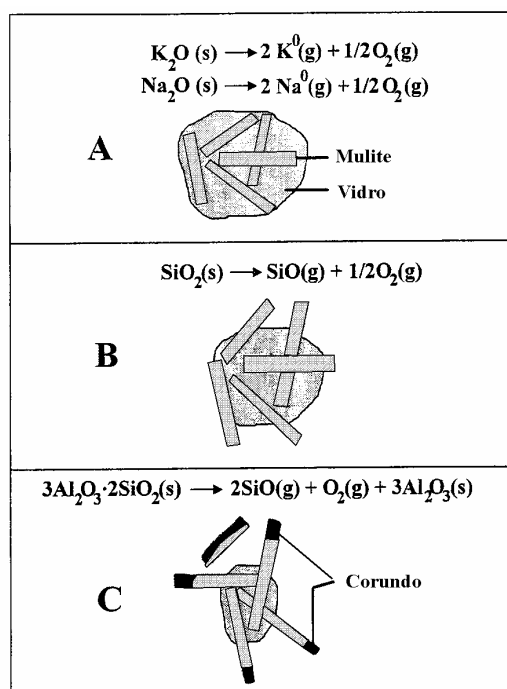


Figura 1.10 - Esquema do mecanismo de reacção: (A) eliminação dos óxidos dos metais alcalinos; (B) eliminação da sílica da fase vítrea; (C) degradação da mulite<sup>69</sup>.

O efeito das impurezas na formação de mulite, a partir de materiais constituídos à base de caulinite, foi exaustivamente estudado por MacKenzie<sup>88</sup>. A Figura 1.11 resulta desse estudo e como se pode verificar a presença de iões  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{Fe}^{2+}$  dá origem a maiores teores de mulite.

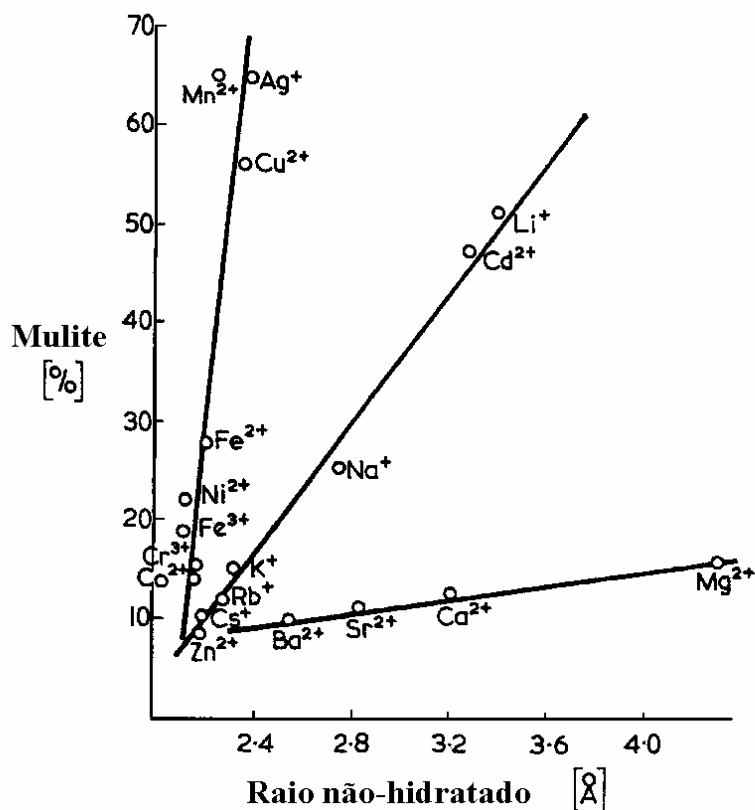


Figura 1.11 - Raio dos catiões não-hidratados *versus* percentagem de mulite formada<sup>88</sup>.

Também a técnica de conformação dos produtos cerâmicos pode interferir no processo de mulitização. Estudos efectuados demonstraram que a superior orientação das partículas de caulinite, por exemplo numa parede formada por enchimento, proporciona um maior grau de mulitização<sup>89</sup>, como se pode verificar pelos resultados apresentados na Figura 1.12. Estes investigadores<sup>89</sup> concluíram ainda que o grau de mulitização das diferentes amostras de caulino aumenta com o tempo de patamar e que as diferenças, entre os dois processos de conformação, são menores à temperatura de cozedura mais elevada (1300°C).

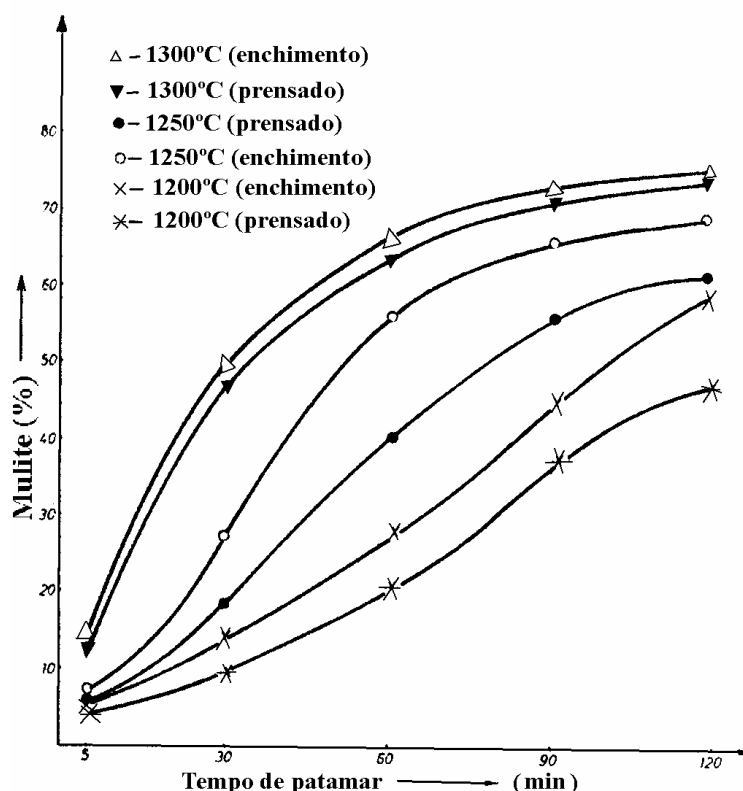


Figura 1.12 - Evolução do grau de mulitização em função do tempo de patamar, num caulino processado por enchimento e por prensagem, cozido a três diferentes temperaturas<sup>89</sup>.

Chen et al.<sup>90</sup> estudaram também a evolução do teor de mulite em amostras de caulino+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterizadas a temperaturas elevadas e para diferentes tempos de patamar. Para além de conclusões semelhantes ao trabalho referido anteriormente, estes investigadores constataram existir um salto no teor relativo de mulite, quando surge a transformação de mulite 1:1 em mulite 3:2 e calcularam as energias de activação destes dois tipos de mulite (1356,9 kJmol<sup>-1</sup> para a mulite 1:1 e 1164,6 kJmol<sup>-1</sup> para a mulite 3:2). Em amostras caulínicas, a taxa de aquecimento interfere também no processo de mulitização, uma vez que condiciona a própria desidroxilação da caulinite e, consequentemente, a posterior decomposição da metacaulinite em mulite<sup>91</sup>. Os estudos efectuados<sup>91</sup> indicam que uma taxa de aquecimento mais elevada (da ordem dos 20°C/min) induz maior desordem catiónica na metacaulinite, originando maior grau de mulitização nas amostras sinterizadas.

A condutividade eléctrica da mulite foi estudada por Chaudhuri<sup>92</sup>, que para o efeito usou diferentes pastas de porcelana, com teores em mulite que variavam entre 28,5-43%. As

curvas de resistência eléctrica obtidas para três das diferentes porcelanas testadas, encontram-se na Figura 1.13.

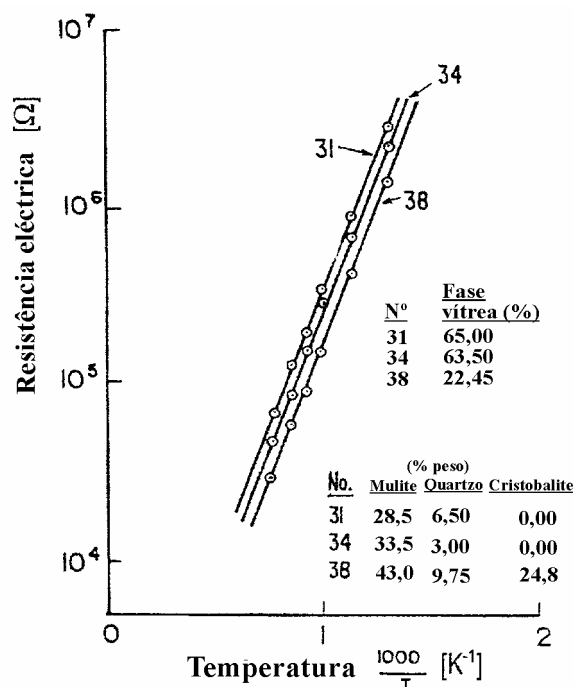


Figura 1.13 - Curvas de Arrhenius da resistência eléctrica de três pastas de porcelana com diferentes teores de mulite (medidas em dc)<sup>92</sup>.

Chaudhuri<sup>92</sup> usou amostras prensadas e sinterizadas a 1400°C (com dimensões finais de 25 mm de diâmetro e 3 mm de espessura) e concluiu que a resistividade eléctrica diminui com o aumento da quantidade de mulite presente nas amostras. Referiu que pequenas quantidades de quartzo e de cristobalite, habitualmente presentes neste tipo de materiais, induzem também um aumento da resistividade eléctrica. Afirmou ainda que o *vidro feldspático*, que envolve os grãos, tem também elevada resistência eléctrica, uma vez que os iões alcalinos (responsáveis pela condução) se encontram fortemente bloqueados na estrutura vítrea. Desta forma, e uma vez que a interconecção observável dos cristais de mulite favorece a criação de “canais de condução”, é esta fase que aparece como a principal responsável pela redução da resistência eléctrica das amostras de porcelana. Chaudhuri<sup>92</sup> concluiu afirmando que este comportamento eléctrico da mulite é consequência dos defeitos estruturais dos cristais e da aptidão para formar soluções sólidas com os iões dos metais de transição.



Esta explicação não deixa de ser surpreendente, quando comparada com a interpretação dada por outros investigadores<sup>70,93</sup>, que estudaram as propriedades eléctricas de materiais mulíticos. Nestes trabalhos assume-se que é precisamente a presença de uma fase vítrea, ao longo das fronteiras de grão, a responsável pela redução da resistência eléctrica do material. Os referidos investigadores esclarecem ainda que um aumento da resistividade está muitas vezes associado à ausência de fase vítrea, ou à sua diminuição, e ao tipo de impurezas nela presentes, tais como  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ <sup>93</sup>. Com base nesta interpretação, o aumento da resistividade nas amostras de Chaudhuri<sup>92</sup> poderá estar essencialmente relacionado com a diminuição progressiva da matriz vítrea que envolve as fases cristalinas presentes (ver Figura 1.13).

A Tabela 1.4 enumera uma série de propriedades típicas da mulite.

Tabela 1.4 - Propriedades da mulite, ou de materiais com elevado teor em mulite, referidas por diferentes investigadores.

Propriedade	
Densidade <sup>94</sup>	3-3,17 g/cm <sup>3</sup>
Coeficiente de expansão térmica (25-800°C) <sup>43</sup>	5,0 x 10 <sup>-6</sup> /°C
Coeficiente de expansão térmica (20-200°C) <sup>94</sup>	4,0 x 10 <sup>-6</sup> /°C
Condutividade térmica (a 20°C) <sup>94</sup>	2,0 W/(m.K)
Constante dieléctrica, $\epsilon_r$ (25°C, 1 MHz) - mulite pura <sup>43,70,94,95</sup>	6,6-8,4
Constante dieléctrica, $\epsilon_r$ (25°C, 1 MHz) - 43 % mulite <sup>96</sup>	2,26
Perda dieléctrica (tan $\delta$ ) <sup>83</sup>	0,0003
Energia de activação eléctrica (Ea) <sup>97</sup>	1,44 - 0,97 eV
Resistividade eléctrica (a 20°C) <sup>93</sup>	10 <sup>13</sup> -10 <sup>15</sup> $\Omega$ .cm
Resistividade eléctrica - 43 % mulite (a 1000°C) <sup>92</sup>	3,27 x 10 <sup>4</sup> $\Omega$ .cm
Resistividade eléctrica - mulite pura (a 1000°C) <sup>97</sup>	10 <sup>6</sup> $\Omega$ .cm
Resistência mecânica - porcelana convencional, 1350°C (flexão) <sup>98</sup>	80,5 MPa
Resistência mecânica - porcelana 90 % mulite, 1450°C (flexão) <sup>95</sup>	109 ± 35 MPa
Resistência mecânica - mulite pura (flexão) <sup>43</sup>	270 ± 39 MPa
Tamanho médio grão - porcelana 90 % mulite (1450°C) <sup>95</sup>	1,6 ± 0,25 $\mu\text{m}$
Resistência ao choque térmico, R <sub>ct</sub> (*) <sup>99</sup>	115 ± 9 °C
Módulo de elasticidade (módulo de Young) <sup>43</sup>	220 ± 32 GPa

(\*) R<sub>ct</sub> é a diferença de temperatura máxima admissível no corpo, em condições estáveis de aquecimento, sem que ocorra fissuração.

### 1.3. Processamento por extrusão

A plasticidade pode ser definida como “a propriedade exibida por um material que, após alteração da sua forma inicial sem rotura, por aplicação de uma força exterior, mantém essa mesma forma, depois de retirada a força ou quando esta é reduzida”<sup>100,101</sup>. É precisamente esta propriedade das pastas cerâmicas, que se afigura determinante para o processo de conformação por extrusão<sup>102</sup>, tendo a sua descrição sido feita na literatura cerâmica há mais de 100 anos<sup>103</sup>.

No entanto, o início do processo de conformação por extrusão remonta ao século XIX, mais precisamente a 1835, quando surgiram as primeiras extrusoras concebidas para o fabrico de tijolos<sup>104</sup>. O fabrico de corpos cerâmicos por extrusão sofreu reduzidas alterações até à década de 50 do século seguinte e nos últimos 30-40 anos, a conformação de novos produtos e a necessidade de utilização de pastas extrudíveis menos comuns, têm tornado a extrusão um processo menos empírico e exigido novos padrões de controlo. A título de exemplo refira-se:

- a produção anual de vários milhões (só nos EUA) de suportes cerâmicos catalíticos com forma de favo de mel, “*honeycomb*”, para redução da perigosidade das emissões gasosas proveniente dos escapes dos automóveis<sup>105-108</sup>,
- peças de nitreto de silício para aplicações de ponta<sup>105</sup>,
- co-extrusão bi-fásica ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  /  $\text{ZrO}_2$  para a produção de matrizes microestruturais, usadas no fabrico de compósitos de matriz cerâmica destinadas à indústria aeroespacial<sup>109</sup>) e tri-fásica (na produção de SOFC, células de combustível à base de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /  $\text{ZrO}_2(\text{Y8})$  /  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>110</sup> e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  porosa /  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>111</sup>),
- produção de tubos em YSZ (zircónia estabilizada com ítria) também para a produção de SOFC<sup>112</sup>,
- produção de corpos em porcelana eléctrica<sup>113</sup>,
- conformação de compósitos com fibras de mulite-alumina<sup>114</sup>,
- extrusão de nitreto de alumínio<sup>115,116</sup>.

Por outro lado, o processamento de grandes quantidades de peças por extrusão obriga à concepção de uma fieira devidamente ajustada ao produto. Quando perfeita, a fieira pode ser usada durante vários anos na produção do mesmo produto cerâmico, sem qualquer tipo de alteração<sup>102</sup>. No entanto, a sua forma (conicidade, dimensão e complexidade), pode condicionar a extrudibilidade de uma pasta<sup>102,117</sup>.

O sucesso da extrusão cerâmica depende da capacidade do material para fluir plasticamente. Em contraste com outras formas de conformação (como a prensagem de pós ou o enchimento por barbotina) a extrusão tem sido pouco estudada. No entanto, o corpo cerâmico plástico é complexo na sua estrutura e os mecanismos envolvidos no fluxo plástico são também complexos<sup>103</sup>.

As pastas cerâmicas extrudíveis podem ser consideradas como sendo constituídas por dois componentes: um de carácter descontínuo, ou seja o pó, e por uma fase contínua (fase líquida). Foi já empiricamente demonstrado que o comportamento da pasta em termos plásticos está dependente da forma, da distribuição de tamanhos, da química de superfície, do comportamento reológico da fase líquida e da fracção volúmica e da densidade de empacotamento do pó<sup>100,114</sup>.

A selecção da fase contínua líquida é crítica para o sucesso do processo de extrusão. O sistema deverá ter uma elevada viscosidade a baixas velocidades de corte (“*shear rate*”) e baixa viscosidade para elevadas velocidades. Tradicionalmente, nas pastas cerâmicas faz-se uso do sistema argila-água para modificar a reologia da suspensão, mas mais recentemente soluções poliméricas e de gel têm vindo a ser usadas<sup>114,118</sup>.

Quando se trata de avaliar a adaptação de uma pasta plástica a determinado processo de conformação, o termo *trabalhabilidade* é usado frequentemente como sinónimo de plasticidade. De facto, em termos práticos, podem definir-se dois tipos diferentes de plasticidade: “boa” e “má”. Se a pasta se adapta perfeitamente a um processo específico de conformação, define-se a plasticidade como “boa”; por outro lado se a pasta ao ser conformada origina defeitos no produto ou demonstra dificuldades na conformação, a plasticidade é considerada como “má”<sup>119</sup>. Esta análise traduz, de certa forma, o conceito prático de plasticidade e que é muitas vezes definida como sendo *o grau de deformação de uma pasta até entrar em rotura*.

Apesar de algumas dificuldades de quantificação, é com base nestes conceitos que têm surgido diversos métodos de medição e caracterização da plasticidade de uma pasta argilosa. Entre eles destaca-se um dos mais conhecidos: o índice de plasticidade de Atterberg<sup>101</sup>. Outros métodos existem, para determinação da plasticidade, que utilizam conceitos semelhantes ou mesmo os próprios valores do índice de Atterberg. Em 1996 Carty e Lee<sup>119</sup> desenvolveram uma nova técnica para avaliação da plasticidade. Esta técnica, que usa um reómetro de alta pressão, permite avaliar e caracterizar a plasticidade

de uma pasta, ou de uma argila, de uma forma independente do processo de conformação. Para esse efeito, é utilizado um cilindro de prova, no qual é aplicada uma pressão na base superior, enquanto que a inferior roda. A força necessária para impedir o topo de rodar dá indicação da tensão de corte e, indirectamente, do grau de plasticidade da pasta.

Sabe-se também que a composição das pastas é determinante para a sua plasticidade. Pastas cerâmicas com elevados teores de materiais desengordurantes (areia, calcite, dolomite, feldspatos, caco, etc.) apresentam menor plasticidade, enquanto que pastas constituídas por elevados teores de argilas gordas (“*ball-clay*”) se caracterizam por evidenciarem elevada plasticidade. A presença de aditivos, nomeadamente lubrificantes e ligantes orgânicos, pode ser indispensável para a obtenção de uma plasticidade adequada para a extrusão de peças cerâmicas. Existe uma série de estudos que recorre a este tipo de aditivos quando as composições cerâmicas não desenvolvem plasticidade suficiente. Como exemplos, Zheng et al<sup>118</sup> usaram PEG (polyethylene glycol) solúvel na água para extrudirem alumina; Schuetz<sup>120</sup> usou polímeros de methylcellulose e de hyroxypropyl methylcellulose também na extrusão de alumina; Schilling et al<sup>121</sup> utilizaram a maltodextrin do açúcar para extrudirem pastas com cerca de 20% de alumina; Chen et al<sup>122</sup> usaram fécula de batata, D-glucose monohidratada e uma argila bentonítica para extrudirem pó de  $\alpha$ -alumina; e Yanhai Du et al<sup>112</sup> usaram vários aditivos orgânicos comerciais para extrudirem tubos finos de YSZ, para o fabrico de células de combustível de electrólito sólido.

A descrição matemática do processo de extrusão de pastas cerâmicas é baseada em aproximações empíricas ou em modelos bem conhecidos do processamento de metais macios e assumindo que o comportamento plástico das pastas argilosas é semelhante. Em 1968, Benbow e Ovenston<sup>123</sup> extrudiram materiais catalíticos e desenvolveram um modelo próprio que se ajusta bastante bem ao processamento de cerâmicos<sup>105,114</sup>. Essa equação, denominada habitualmente por *modelo de Benbow*, foi deduzida considerando uma extrusora simples de êmbolo, de secção circular, que se representa esquematicamente na Figura 1.14, e cujo fluxo de pasta atravessa uma fieira cilíndrica de dimensões pré-definidas<sup>102,105,114</sup>. O modelo permite estabelecer relações entre as propriedades da pasta, a velocidade de extrusão e os parâmetros físicos da própria extrusora.

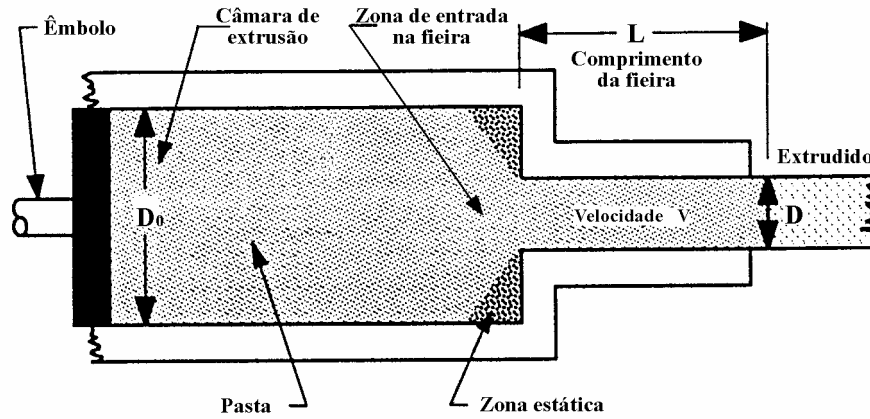


Figura 1.14 - Representação esquemática da fiação usada para a dedução do modelo de Benbow, em corte longitudinal<sup>102,105</sup>.

A pressão necessária para extrudir um corpo plástico a partir de um cilindro de pasta de área  $A_0$ , através de uma fiação de secção transversal com área  $A$  e comprimento  $L$  e com uma velocidade de saída na fiação  $V$ , é considerada em duas partes: a pressão ( $P_1$ ) necessária ao fluxo de pasta através da zona de entrada da fiação (“*die-entry*”) e a pressão ( $P_2$ ) necessária para empurrar a pasta ao longo do comprimento da fiação (“*die-land*”); podem ser definidas da seguinte forma<sup>104,114,124,125</sup>:

$$P_1 = \sigma_0 \ln \left( \frac{A_0}{A} \right) \quad (1.1)$$

onde  $\sigma_0$  é a tensão de cedência da pasta plástica.

A partir de relações semi-empíricas, a equação anterior pode ser modificada com inclusão de um factor de velocidade  $\alpha$ :

$$P_1 = (\sigma_0 + \alpha V) \ln \left( \frac{A_0}{A} \right) \quad (1.2)$$

A queda de pressão  $P_2$  ao longo do comprimento da fiação é contrária (oposta) à tensão  $\tau$  imposta pela parede, a qual se demonstra para a maioria das pastas sendo dada por:

$$\tau = \tau_0 + \beta V \quad (1.3)$$

onde  $\tau_0$  é a tensão desenvolvida pela parede no início do movimento da pasta ao longo da fieira e  $\beta$  é o factor que indica a alteração da tensão na parede da fieira com a velocidade de extrusão. O termo  $\beta V$  descreve o fluxo viscoso numa camada fina na interface *parede da fieira/pasta* e o balanço de forças dá:

$$P_2 = (\tau_0 + \beta V) L \left( \frac{M}{A} \right) \quad (1.4)$$

onde  $M$  é o perímetro da fieira. A perda de pressão total durante a extrusão é dada por:

$$P = P_1 + P_2 = (\sigma_0 + \alpha V) \ln \left( \frac{A_0}{A} \right) + (\tau_0 + \beta V) L \left( \frac{M}{A} \right) \quad (1.5)$$

Para fieiras e extrusoras de êmbolo com secção transversal circular, com diâmetros  $D$  e  $D_0$  respectivamente, a equação pode ser simplificada para:

$$P = 2 (\sigma_0 + \alpha V) \ln \left( \frac{D_0}{D} \right) + (\tau_0 + \beta V) 4 \left( \frac{L}{D} \right) \quad (1.6)$$

Quando os ligantes usados no fabrico das pastas cerâmicas para extrusão dão origem a um comportamento *não Newtoniano* (Figura 1.15) e a velocidade de extrusão aumenta, torna-se necessária a utilização das potências  $m$  e  $n$ , por forma a estabelecer a necessária concordância com as observações experimentais<sup>102,114,126</sup>, tomando a equação a sua forma mais genérica:

$$P = 2 (\sigma_0 + \alpha_1 V^n) \ln \left( \frac{D_0}{D} \right) + (\tau_0 + \beta_1 V^m) 4 \left( \frac{L}{D} \right) \quad (1.7)$$

De notar que as dimensões de  $\alpha_1$  e  $\beta_1$  são diferentes das de  $\alpha$  e  $\beta$ <sup>114</sup>.

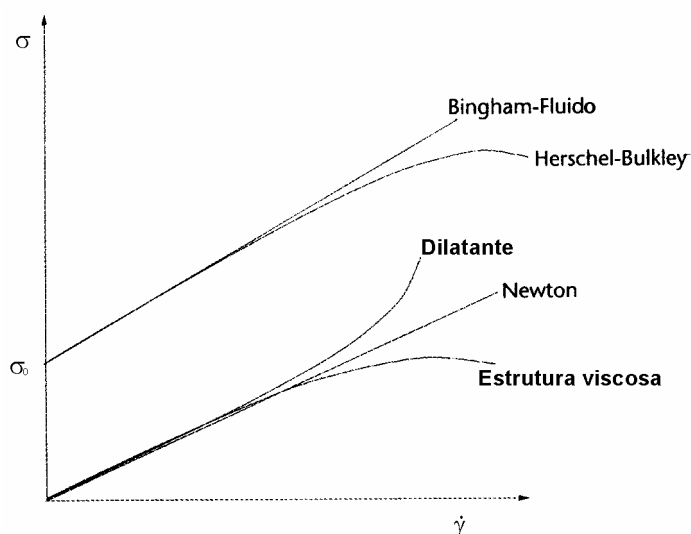


Figura 1.15 - Relação entre a tensão de corte,  $\sigma$  (“*shear stress*”) e a velocidade de corte  $\dot{\gamma}$  (“*shear rate*”).  $\sigma_0$  = tensão de cedência<sup>127,128</sup>.

Benbow<sup>105</sup> referiu que a primeira parcela da equação anterior  $(\sigma_0 + \alpha_1 V^n)$  está relacionada com o fluxo na zona de entrada da fiação. Isso implica que o fluxo é plástico e que a pressão depende apenas da tensão de cedência da pasta e da redução de área caracterizada pela razão  $(D_0/D)^2$ . Este termo tem origem directa da teoria da plasticidade aplicada à extrusão de metais. A segunda parcela  $(\tau_0 + \beta_1 V^m)$  descreve o fluxo através da fiação;  $\tau_0$  é a tensão de corte inicial na parede da fiação (quando a velocidade se aproxima de zero) enquanto que  $\beta$  é responsável pelo aumento da tensão na parede da fiação, com o aumento da velocidade de extrusão. O componente estático,  $\tau_0$ , é determinado por extrapolação a partir dos resultados obtidos a velocidades de extrusão diferentes.

Benbow mostrou que a equação 1.6 era satisfatória para descrever a extrusão de algumas pastas de  $\gamma$ -alumina (1971) e de suportes catalíticos para a indústria automóvel (1972)<sup>105</sup>.

A equação 1.7 é o modelo mais genérico actualmente utilizado para descrever a extrusão de pastas cerâmicas, através de fiação de secção transversal rectangulares ou cónicas. São exemplos, o número significativo de trabalhos recentemente publicados por diferentes investigadores que, partindo da forma geral da equação de Benbow, procuram interpretar os resultados experimentais ou ainda ajustar o modelo a processos mais complexos<sup>103,107,109,114-122,129-149</sup>.

### 1.3.1. Aplicação do modelo de Benbow

Benbow<sup>102</sup> admitiu frequentemente que  $n = m$ , o que permite simplificar um pouco a aplicação do modelo anteriormente descrito. Contudo surgiram posteriormente alguns estudos que introduziram novos conceitos e esclarecimentos que importa considerar.

Por exemplo, Chou et al.<sup>131</sup> alertaram para o facto de  $V$  ser a velocidade do extrudido, calculada assumindo que a pasta é incompressível e que se sujeita a um deslizamento na fiação. O primeiro termo da equação de Benbow (relativo a  $P_1$ ) descreve o trabalho feito na zona de entrada da fiação, onde se assume o domínio das deformações plásticas e não das tensões de interface (extrudido / parede da extrusora). O segundo termo ( $P_2$ ) representa o fluxo deslizante na fiação ignorando qualquer efeito transiente ou de entrada. Por outro lado, Chou et al.<sup>131</sup> indicam que é possível estimar inicialmente a tensão presente no sistema de extrusão,  $P_F$ , pressupondo uma paragem no êmbolo da extrusora (isto é  $V = 0$ ) e que será traduzida por:

$$P_F = 2\sigma_0 \ln\left(\frac{D_0}{D}\right) + 4\tau_0 \left(\frac{L}{D}\right) \quad (1.8)$$

assumindo que a interacção entre as partículas, a fase líquida e as interfaces, existente em condições dinâmicas, se mantém em situação estática. Ao extrudirem dois tipos diferentes de pasta, uma de alumina e outra de talco, Chou et al.<sup>131</sup> obtiveram um conjunto de valores para as variáveis da equação de Benbow que se apresentam na Tabela 1.5.

Tabela 1.5 - Parâmetros da equação de Benbow característicos de duas pastas diferentes<sup>131</sup>.

(a) valores de pressão estimados ( $P_{est}$ ) a partir da equação 1.7.

Parâmetro	Pasta de alumina	Pasta de talco
$\sigma_0$	0.33 MPa	0.08 MPa
$\alpha$	0.77 MPa s m <sup>-1</sup>	1.02 MPa s <sup>0.16</sup> m <sup>-0.16</sup>
$m$	1.0	0.16
$\tau_0$	0.024 MPa	0.00 MPa
$\beta$	0.12 MPa s <sup>1</sup> m <sup>-1</sup>	0.224 MPa s <sup>0.26</sup> m <sup>-0.26</sup>
$n$	1.0	0.26
$P_{est}$ (1 mm/s) <sup>a</sup>	2.08 MPa	4.91 MPa
$P_{est}$ (2.5 mm/s) <sup>a</sup>	2.62 MPa	5.85 MPa
$P_F$ <sup>a</sup>	1.72 MPa	0.35 MPa



Repare-se que no caso da pasta de alumina,  $m = n = 1$ , o que permite adoptar a forma mais simples do modelo de Benbow (equação 1.6); enquanto no caso da pasta de talco o modelo assume a sua versão mais complexa, onde ambos os expoentes são menores que a unidade e em que  $m \neq n$  (equação 1.7).

Wight Jr. e Reed<sup>115,116</sup> consideraram a existência de um “*filme de deslizamento*” de espessura  $\approx 1\mu\text{m}$  (segundo Benbow et al.<sup>105</sup>, surge uma camada junto à parede, “*wall layer*”, de espessura variável entre 0,5-2  $\mu\text{m}$ , dependendo da quantidade de fase líquida na pasta) quando extrudiram nitreto de alumínio aditivado com polietileno de alta densidade (HDPE) e um de ultra-alto peso molecular.

Segundo Reed<sup>150</sup>, durante o processo de extrusão pode ocorrer um dos seguintes tipos de mecanismos:

1. fluxo laminar no interior do extrudido e deslizamento na parede da extrusora; este tipo de fluxo ocorre na câmara de extrusão e na zona de entrada da fieira.
2. fluxo tampão (em inglês “*plug flow*”) do extrudido e deslizamento (escorregamento) na parede; este tipo de fluxo é mais comum na zona da fieira.
3. fluxo tampão no centro e fluxo diferencial laminar nas zonas próximas da parede; este tipo de fluxo pode ocorrer quando a tensão de cedência do extrudido é muito baixa.

Estes tipos de fluxos encontram-se representados na Figura 1.16.

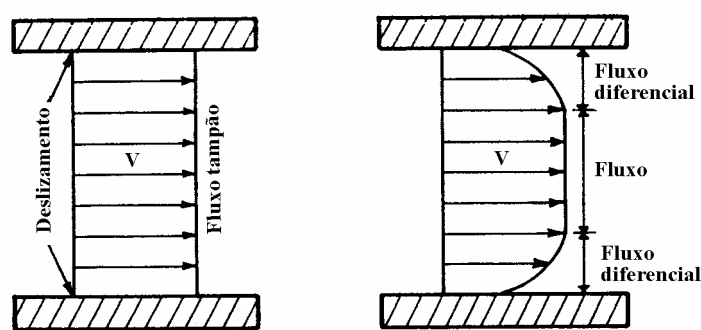


Figura 1.16 - Perfil de velocidade dos diferentes tipos de fluxo: à esquerda *fluxo tampão* com deslizamento nas paredes e à direita *fluxo diferencial laminar* junto às paredes<sup>150</sup>.

Ao fluir no interior da fieira, o material é acelerado e desloca-se em direcção ao eixo central<sup>150</sup>. O comportamento do fluxo depende da geometria da fieira e das propriedades do

fluxo de material. Defeitos internos, superfícies lisas e orientação das partículas estão dependentes do comportamento do fluxo durante a extrusão. A constante de permeabilidade de um corpo extrudido deverá ser muito baixa,  $K_p < 10^{-18} \text{ m}^2$ , para impedir a migração do líquido pressurizado através do material, durante a sua permanência na extrusora<sup>150</sup>.

Wight Jr e Reed<sup>103,115,116</sup> indicam ainda que é expectável que o “filme lubrificante” (= filme de deslizamento), tal como a própria pasta cerâmica, apresente um comportamento que pode ser descrito pelo modelo reológico de Herschel-Bulkley<sup>116,151</sup>, em que:

$$\tau_f = \tau_{f0} + K_f \gamma_f^\lambda \quad (1.9)$$

onde a tensão aplicada no filme ( $\tau_f$ ) e a velocidade de corte ( $\gamma_f$ ) do filme lubrificante estão relacionados por três parâmetros, incluindo a tensão de cedência ( $\tau_{f0}$ ), o índice de consistência ( $K_f$ ) e o módulo viscoso ( $\lambda$ ). Se  $\tau_{f0} = 0$  e  $\lambda = 1$  o fluxo é Newtoniano; para  $\lambda = 1$  o fluxo é Binghamiano; para  $\lambda < 1$  o fluxo é pseudoplástico (ver Figura 1.15)

No entanto para  $\tau_f \gg \tau_{f0}$ , pode considerar-se que:

$$\tau_f = K_f \gamma_f^\lambda \quad (1.10)$$

Para uma velocidade de extrusão  $V$  e uma espessura do filme lubrificante  $\ell$ , pode considerar-se que:

$$\gamma_f = \frac{V}{\ell} \quad (1.11)$$

$$K_f = k_f \ell^\lambda \quad (1.12)$$

Considerando que a equação geral de Benbow (equação 1.7), que descreve a dependência da tensão aplicada da velocidade de extrusão, foi dividida em duas partes para um ajuste às curvas obtidas:

$$\tau_f = \tau_{f0} \quad 0 < V < V_{\text{rotura}} \quad (1.13)$$

$$\tau_f = k_f V^\lambda \quad V_{\text{rotura}} < V < V_{\text{máx}} \quad (1.14)$$

em que a velocidade de rotura  $V_{\text{rotura}}$  se pode definir como a velocidade a partir da qual existe alteração do regime nas curvas *força de extrusão versus velocidade de extrusão* e o parâmetro  $k_f$  é uma constante de consistência aparente na equação de Benbow, ou seja,  $k_f = \alpha$ . Os mesmos autores referiram posteriormente<sup>116</sup> que as forças na fieira e a velocidade do êmbolo da extrusora podem ser convertidas directamente nos parâmetros de Benbow ( $\sigma_0$ ,  $\alpha$ ,  $n$ ).

Estes investigadores<sup>116</sup> apresentaram ainda um modelo de análise da tensão de cedência do “filme de deslizamento”, que surge junto às paredes da fieira, assumindo que a espessura desse filme é constante. O resultado que apresentam para a espessura do filme na fieira ( $\ell_{\text{filme}}$ ) é:

$$\ell_{\text{filme}} = \text{IPS} \left( \frac{\sigma_0}{\tau_0} \right) \quad (1.15)$$

em que IPS é a distância de separação entre partículas (“*interparticle separation*”), Figura 1.17,  $\sigma_0$  a tensão de cedência da pasta na câmara da extrusora,  $\tau_0$  a tensão desenvolvida pelo movimento da pasta ao longo da parede da fieira e o valor de  $\ell_{\text{filme}}$  é submicrométrico.

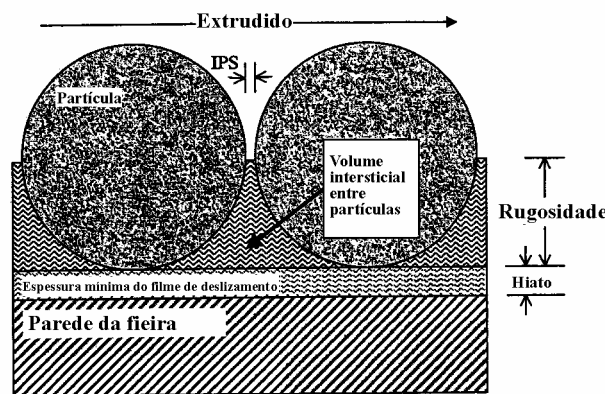


Figura 1.17 - Representação esquemática da zona de interface entre o extrudido e a parede da fieira, com indicação das várias regiões microestruturais<sup>116,151</sup>.

Como primeira aproximação, estes autores<sup>116</sup> afirmaram que as tensões de contacto entre o extrudido e a parede da fieira (dadas pela tensão normal) são iguais à tensão de cedência da pasta plástica ( $\sigma_0$ ). Isto porque uma *grande tensão* pode ser atenuada pelo fluxo viscoso, enquanto que uma *pequena tensão* poderá ser insuficiente para provocar a deformação plástica no interior da fieira. A tensão desenvolvida na parede da fieira pode ser expressa da seguinte forma<sup>116</sup>:

$$\tau_0 = \mu \sigma_0 \quad (1.16)$$

sendo  $\mu$  o *coeficiente de fricção estática* do extrudido. O modelo de fricção explica a presença da tensão da parede da fieira em termos macroscópicos. Wight Jr e Reed<sup>116</sup> indicam que o cálculo do coeficiente de fricção estática dá valores  $\approx 0,05$  para corpos plásticos, o que consideram ser um valor significativamente baixo, comparativamente às condições estáticas do ácido oleico na lubrificação do aço, para o qual indicam um valor de 0,11.

O modelo apresentado pode explicar esquematicamente porque é que a tensão desenvolvida pela parede da fieira desaparece quando o extrudido atinge uma velocidade suficiente para ocorrer a consolidação da camada hidrofluída (consolidação do filme deslizante), surgindo uma separação entre o extrudido e a superfície da fieira, eliminando, deste modo, os contactos de fricção<sup>116</sup>.

Combinado as equações 1.15 e 1.16, a espessura do filme será :

$$\frac{\ell_{\text{filme}}}{\text{IPS}} \approx \frac{1}{\mu} \approx 10 \quad (1.17)$$

Duas conclusões podem ser retiradas: que a tensão desenvolvida pela parede da fieira é o resultado do *contacto de fricção* extrudido/parede e que a espessura do *filme de deslizamento*, que surge na fieira, aumenta com a velocidade de extrusão, o que provoca uma diminuição do *contacto de fricção*<sup>116</sup>.

Wight Jr e Reed<sup>115</sup> consideraram existir um *volume crítico* de partículas ( $V_{\text{Cr}}$ ) que determina o valor médio da distância de separação entre partículas (IPS) dado por:

$$IPS = \frac{D_m}{3} \left( \frac{V_{Cr}}{V} - 1 \right) \quad (IPS \ll D_m) \quad (1.18)$$

onde  $D_m$  é o diâmetro médio da partícula e  $V$  o volume da fracção sólida, Figura 1.18.

A Figura 1.19 ilustra esquematicamente a estrutura de um corpo saturado com uma carga moderada de sólidos, considerando ser constituído por placas não deformáveis separadas por uma camada de líquido deformável. Para partículas de diâmetro  $D_m$ , a fracção de volume deformável do corpo é  $IPS/D_m$ , quando  $IPS \ll D_m$ . Um aumento da força sobre as partículas sólidas produz um correspondente decréscimo no volume tensionado. A velocidade de corte no *espaço deformável* - hiato ( $\dot{\gamma}_{hiato}$ ) é muito maior do que a velocidade de corte aparente do corpo, que é uma média ponderada das velocidades de corte de todas as fases.

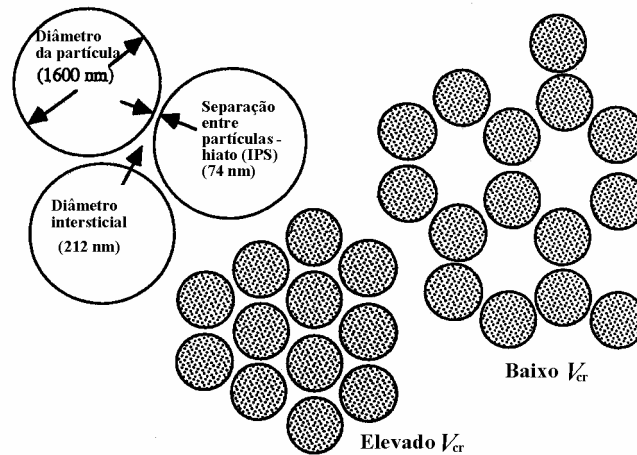


Figura 1.18 - Desenho esquemático mostrando o tamanho relativo das partículas e o espaço entre partículas para *volumes críticos de concentração* baixos e elevados ( $V_{Cr}$ )<sup>115</sup>.

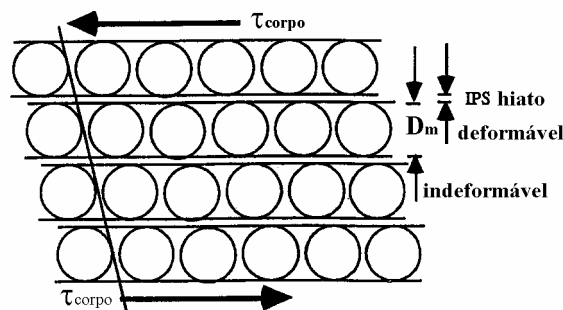


Figura 1.19 - Desenho esquemático mostrando o IPS e as partículas submetidas a uma tensão de corte<sup>103,115</sup>.

A velocidade de corte no espaço deformável é dada por:

$$\dot{\gamma}_{\text{hiato}} = \left( \frac{D_m}{IPS} \right) \dot{\gamma} \quad (1.19)$$

e poderá exceder a velocidade de corte aparente ( $\dot{\gamma}$ ) num factor de 100. A tensão de corte  $\tau_{\text{corpo}}$ , necessária para produzir uma velocidade de corte,  $\dot{\gamma}$ , do corpo é<sup>115</sup>:

$$\tau_{\text{corpo}} = \tau_{\text{hiato}} = \eta_{\text{hiato}} \dot{\gamma}_{\text{hiato}} = \eta_{\text{hiato}} \left( \frac{D_m}{IPS} \right) \dot{\gamma} = \eta_{\text{corpo}} \dot{\gamma} \quad (1.20)$$

e

$$\eta_r = \frac{\eta_{\text{corpo}}}{\eta_{\text{hiato}}} = \frac{D_m}{IPS} = \frac{3}{\frac{V_{Cr}}{V} - 1} \quad (1.21)$$

Para partículas com diâmetro de 1600 nm e uma separação de 74 nm, obtém-se uma viscosidade relativa de  $\eta_r = 22$ .

Zheng et al.<sup>130</sup> usaram a simulação por computador, baseada em elementos finitos, para testar a primeira parte da equação de Benbow e estabeleceram importantes relações entre as constantes da equação de Herschel-Bulkley (equação 1.9), que descrevem o fluxo plástico, e a equação de Benbow. No seu trabalho estiveram apenas interessados em analisar a perda de pressão no extrudido na zona de entrada da fieira  $P_1$ , ou seja, o primeiro termo da equação de Benbow:

$$P_1 = 2 \ln \left( \frac{D_0}{D} \right) (\sigma_0 + \alpha V^n) \quad (1.22)$$

ou,

$$P_1 = 2 \sigma_0 \ln \left( \frac{D_0}{D} \right) + 2 \alpha V^n \ln \left( \frac{D_0}{D} \right) \quad (1.23)$$

Em termos práticos, esta situação corresponderia a  $L/D = 0$  na equação geral (equação 1.7), ou seja, extrusão com ausência de fieira. Comparando as equações 1.9 e 1.23, à exceção do factor adimensional  $2 \ln (D_0/D)$ , verifica-se que ambas apresentam uma forma semelhante.

A velocidade de saída da fieira  $V$  (velocidade de extrusão) pode ser calculada pela relação:

$$V = V_t R^2 \quad (1.24)$$

onde  $V_t$  é a velocidade de entrada e  $R$  é a razão de redução na fieira  $D_0/D$ .

Para fluxos não-Newtonianos, mas com ordenada na origem, o comportamento pode ser descrito por uma equação do tipo<sup>130</sup>:

$$\tau = K \dot{\gamma}^\lambda \quad (1.25)$$

que é uma equação equivalente à equação de Herschel-Bulkley (equação 1.9) mas onde a tensão de cedência é nula ( $\tau_{f0} = 0$ ). Considerando esta situação aplicada ao primeiro termo da equação de Benbow (equação 1.23) e admitindo que  $\tau_{f0}$  é equivalente a  $\sigma_0$ , virá então para  $\sigma_0 = 0$ :

$$P_1 = 2 \alpha \ln \left( \frac{D_0}{D} \right) V^n \quad (1.26)$$

Pode-se assim calcular o expoente  $n$ , representando graficamente a perda de pressão obtida por simulação em função da velocidade de extrusão, numa escala log-log:

$$\log P_1 = n \log V + \text{constante} \quad (1.27)$$

Neste caso a constante será  $= 2 \alpha \ln(D_0 / D)$ .

A Figura 1.20 apresenta os resultados obtidos por estes investigadores<sup>130</sup>, com a simulação computacional, para o primeiro termo da equação de Benbow, para diferentes expoentes, constantes  $K_f$  e razões  $D_0/D$ . Considerando o mesmo valor de  $K_f$  para os três materiais ( $= 200 \text{ Pa.s}^\lambda$ ) e uma relação de diâmetros  $D_0/D = 2,25$ , demonstraram que o valor de  $n$

(declive da recta) é exactamente o mesmo que o valor do expoente  $\lambda$  (as linhas e os pontos representam os valores de  $\lambda$  de n, respectivamente).

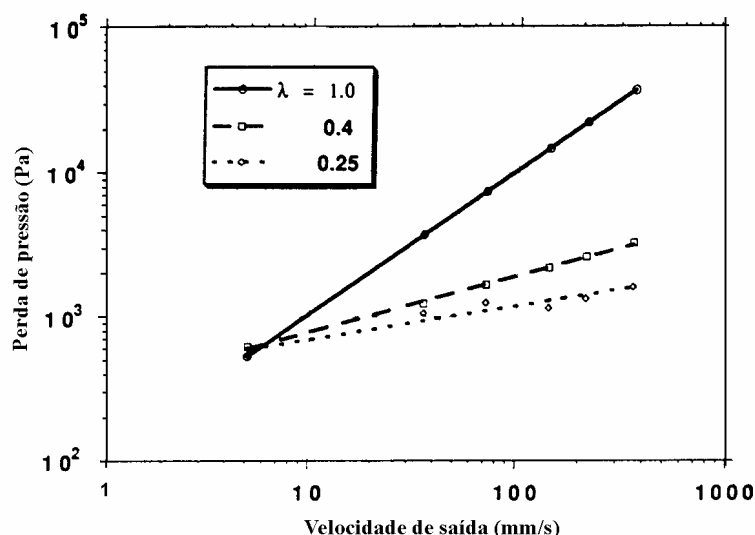


Figura 1.20 - Perda de pressão *versus* velocidade de extrusão obtida por simulação em computador, para materiais com diferentes expoentes na equação de Herschel-Bulkley<sup>130</sup>.

Na sequência destes resultados obtidos por simulação computacional, Zheng et al.<sup>130</sup> concluíram que a equação de Benbow deve ser modificada e estabeleceram uma série de relações entre esta e a equação de Herschel-Bulkley. Demonstraram que:

1. o modelo deve ser modificado por forma a incluir a dimensão da fieira no primeiro termo, ficando a equação com a forma:

$$P = 2 \ln\left(\frac{D_0}{D}\right) \left( \sigma_0 + \alpha \left(\frac{V}{D}\right)^n \right) + (\tau_0 + \beta V^m) 4 \left(\frac{L}{D}\right) \quad (1.28)$$

fazendo com que a velocidade de corte aparente usada na equação de Benbow modificada tenha em consideração não apenas a forma da fieira mas também a sua dimensão;

2. se a reologia do material obedecer à equação de Herschel-Bulkley, a relação entre a pressão total e a velocidade de extrusão numa fieira de secção transversal quadrada



- ajusta-se à equação de Benbow modificada e os expoentes nas duas equações 1.9 e 1.28 têm o mesmo valor ( $n = \lambda$ );
3. a tensão de cedência na equação de Benbow ( $\sigma_0$ ) está relacionada com a tensão de corte ( $\tau_0$ ) na equação de Herschel-Bulkley e quando  $\sigma_0$  é igual a zero,  $\tau_{f0}$  é também igual a zero;
  4. o factor de velocidade na fieira para a equação de Benbow modificada está proporcionalmente relacionado com o factor da velocidade de corte da equação de Herschel-Bulkley por uma constante igual a  $\sqrt{2}$ ;
  5. a velocidade de corte aparente do extrudido na equação de Benbow modificada está proporcionalmente relacionada com a velocidade de corte da equação de Herschel-Bulkley ( $K_f$ ) por uma constante igual a  $\sqrt{2}$ ;
  6. a equação de Benbow modificada indica que quando o diâmetro da fieira é pequeno e o material extrudido se torna dilatante, isto é  $n > 1$ , a pressão de extrusão da pasta à entrada de uma fieira de secção quadrada irá aumentar drasticamente e estará dependente da velocidade.

A Tabela 1.6 apresenta um resumo do conjunto de valores para os seis parâmetros do modelo de Benbow, determinados por diferentes investigadores e referentes a diversos materiais cerâmicos.

### 1.3.2. O efeito da fase líquida na extrudibilidade

Benbow et al.<sup>152,153</sup> preocuparam-se ainda em estudar o efeito da reologia da fase líquida no comportamento da pasta durante a extrusão. A quantidade de líquido necessária para tornar uma determinada pasta extrudível depende, em parte, da eficiência do empacotamento das partículas sólidas e da natureza da fase líquida usada. Antes da mistura ser extrudida, a diferentes pressões, uma quantidade suficiente de líquido tem que estar presente, para preencher os espaços entre partículas e para separar as próprias partículas. Se as partículas sólidas são porosas, tais como as usadas no fabrico de suportes catalíticos heterogéneos, uma quantidade adicional de fase líquida é necessária, para garantir o enchimento dos poros internos e abertos das partículas de elevada área superficial. A maior ou menor capacidade reológica da fase líquida em responder a estas exigências, condiciona o comportamento das pastas durante a extrusão<sup>153</sup>.

Tabela 1.6 - Valores dos parâmetros do modelo de Benbow e do coeficiente de fricção ( $\mu$ ) obtidos em trabalhos realizados com diversos tipos de materiais cerâmicos.

Autores	Material	$\sigma_0$ (MPa)	$\alpha$ [MPa(sm <sup>-1</sup> ) <sup>n</sup> ]	n	$\tau_0$ (MPa)	$\beta$ [MPa(sm <sup>-1</sup> ) <sup>m</sup> ]	m	$\mu$
Benbow et al. <sup>105</sup>	$\alpha$ -alumina	0,05 - 0,4	0,02 - 0,48	1	0,01 - 0,09	0,04 - 0,48	1	0,091 - 0,428
Das et al. <sup>106</sup>	cordierite	0,11 - 0,35	0,34 - 1,20	0,18 - 0,59	0,001 - 0,012	0,15 - 0,49	0,26 - 0,43	0,009 - 0,034
Liang e Blackburn <sup>111</sup>	alumina argila	0 - 0,97 0,85	3,20 - 50,45 - 1,20	0,31 - 0,55 0,09	0 0	6,01 - 11,35 2,28	0,38 - 0,46 0,44	-
Wight e Reed <sup>116</sup>	nitreto de Al	-	-	-	0,0007 - 0,0036	1,8 - 4,1	0,57 - 0,72	-
Böhm e Blackburn <sup>117</sup>	Alumina $\theta = 90^\circ$ (*) $\theta < 90^\circ$	0,53 0,60	5,08 0,72	1 1	0,047 0,050	1,97 0,17	1 1	0,089 0,083
Schilling et al. <sup>121</sup>	alumina	0,34 - 1,72	2,8 - 16,4	1	0,03 - 0,13	0,69 - 4,26	1	0,071 - 0,147
Chen et al. <sup>122</sup>	$\alpha$ -alumina	0,037 - 0,167	0,004 - 0,281	0,08 - 0,78	0,0072 - 0,02	0,12 - 0,17	0,56 - 0,98	0,072 - 0,195
Chapman e Blackburn <sup>129</sup>	zeolito	0,141 - 0,786	1,6 - 5,3	1	0,017 - 0,036	0,26 - 0,49	1	0,121 - 0,045
Li et al. <sup>132</sup>	zeolito	0,113 - 0,131	0,020 - 0,593	0,41 - 1,06	0,0057 - 0,0120	0,0065 - 0,0400	0,19 - 0,83	0,035 - 0,092
Li e Bridgwater <sup>133</sup>	zeolito	0,113 - 0,131	0,02 - 0,59	0,41 - 1,06	0,004 - 0,012	0,0045 - 0,04	0,19 - 0,83	0,035 - 0,092
Huang et al. <sup>137</sup>	alumina boemite	0,17 0,24	0 0,63	1 1	0,016 0,062	0,35 1,11	1 1	0,094 0,258
Blackburn e Böhm <sup>138</sup>	$\alpha$ -alumina (a) (b)	0,23 - 1,41 0,44 - 1,40	0 - 12,58 0,57 - 2,39	1 0,15 - 0,60	0,017 - 0,058 0,031 - 0,057	0,34 - 7,68 0,59 - 2,18	1 0,43 - 0,60	0,088 - 0,034 0,072 - 0,034
Draper et al. <sup>141</sup>	alumina	$2,18 \times 10^{-90}$ - 2,72	0 - 6,89	0,17 - 1	$5,91 \times 10^{-10}$ - 0,22	0,95 - 14,89	0,41 - 1	$3,059 \times 10^{80}$ - 0,166
Wildman et al. <sup>142</sup>	caulino	0	0,95	0,07	0	0,95	0,44	-
Wildman e Blackburn <sup>143</sup>	caulino	0 - 0,28	0,89 - 2,88	0,09 - 0,66	0	0,75 - 0,89	0,28 - 0,39	-
Draper et al. <sup>144</sup>	alumina	0,17 - 0,53	0 - 7,51	1	0 - 0,13	3,79 - 7,14	1	0,102 - 0,412
Blackburn et al. <sup>148</sup>	$\alpha$ -alumina	0,04 - 2,94	0,36 - 11,68	1	0,019 - 0,182	- 0,32 - 5,04	1	0,062 - 0,475

(\*)  $\theta$  é o ângulo de entrada na fiação;

(a) ajuste com 4 parâmetros;

(b) ajuste com 6 parâmetros.

Durante os últimos 30 anos, a extrusão de êmbolo tem permitido avaliar as propriedades de muitas pastas. Os “parâmetros de extrusão” obtidos desta forma, têm vindo a ser usados para desenhar fieiras e caracterizar um grande número de pastas cerâmicas<sup>153</sup>. Benbow et al.<sup>105</sup> escolheram uma solução composta por uma mistura de glucose e argila bentonítica, para estudarem o comportamento durante a extrusão de diferentes pós de  $\alpha$ -alumina. A vantagem da utilização deste tipo de fase líquida deve-se ao facto das respectivas pastas exibirem um fluxo do tipo Newtoniano para elevadas velocidades de corte.

É expectável que a resistência da pasta plástica à deformação dependa da espessura e das propriedades reológicas da camada líquida que envolve as partículas. Para uma determinada pasta, a espessura do filme de deslizamento pode ser estimada após preenchimento dos vazios entre-partículas.

Numa determinada pasta, isso pode ser estimado a partir da alteração das propriedades de extrusão com o teor de líquido. Se o inverso da pressão de extrusão for representado em função do volume de líquido usado, o valor crítico pode ser determinado por extrapolação, Figura 1.21. Esse valor crítico,  $V^*$ , a partir do qual a extrusão é possível, depende da capacidade de empacotamento das partículas sólidas. No entanto, deve-se reconhecer que não é assim tão fácil relacionar as propriedades do líquido e da pasta com base neste esquema simples, uma vez que a microestrutura junto às paredes da extrusora é, na realidade, bem mais complexa.

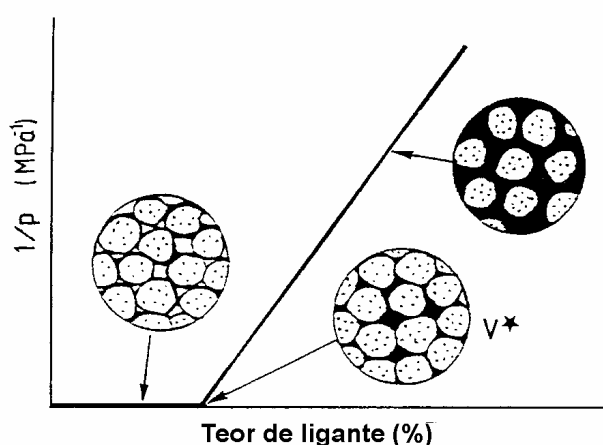


Figura 1.21 - Dependência do inverso da pressão de extrusão em função do teor de ligante<sup>153</sup>.

Para calcular a tensão desenvolvida na parede pelo movimento da pasta,  $\tau_0$ , alguns investigadores usaram a relação<sup>153-156</sup>:

$$\tau_0 = \left( \frac{\Delta P D}{4 L} \right) \quad (1.29)$$

em que  $\Delta P$  é a perda de pressão ao longo da fiação de comprimento  $L$ . Esta expressão deriva do balanço de forças na parede da fiação e é independente do tipo de material envolvido. Benbow et al.<sup>153</sup> concluíram que a tensão de cedência da pasta durante o fluxo capilar varia sistematicamente, quando a quantidade de fase líquida é alterada. Isto demonstra que as propriedades do fluxo de extrusão de todas as pastas estão fortemente relacionadas com a fase líquida que a constitui, apesar desta poder exibir vários tipos de fluxo.

Em geral, o comportamento das pastas durante a extrusão depende dos seguintes factores<sup>153</sup>:

1. da quantidade de líquido em excesso relativamente ao volume necessário para preenchimento dos espaços vazios entre partículas;
2. das propriedades reológicas da fase líquida;
3. da interacção entre partículas;
4. das condições de extrusão;
5. da escala de tempo dos ensaios.

Benbow et al.<sup>153</sup> concluíram que existe uma ligação entre a reologia das diferentes fases líquidas usadas e o comportamento das pastas durante a extrusão. Os resultados obtidos mostraram que os efeitos dos diferentes líquidos usados são semelhantes e que uma quantidade adicional de líquido provoca um aumento da camada líquida, em contacto directo com a parede da fiação, mas reduz a interacção entre partículas e a resistência ao movimento relativo das partículas, nessa região. Para teores de líquido elevados, a totalidade da pasta flui, mas nessa situação o extrudido não retém a forma conferida pela fiação<sup>153,155</sup>.

Wight Jr e Reed<sup>103</sup> referiram que a *trabalhabilidade* e a *zona de trabalho* de uma determinada pasta, são conceitos que estão directamente relacionados com o comportamento plástico. Enquanto a *trabalhabilidade* descreve a resposta do corpo a uma

deformação plástica, a *zona de trabalho* traduz a sensibilidade à alteração de forma, de uma determinada quantidade de pasta. Um determinado corpo plástico terá uma extensa zona de trabalho quando as suas partículas estão mais aptas a sofrerem reestruturação, para poderem acomodar maior ou menor quantidade de líquido, sem grandes alterações nas propriedades plásticas.

No entanto, o grau de saturação de poros (DPS - “*degree of pore saturation*”)<sup>103</sup> para um sistema particular é definido como o volume de líquido relativo ao volume dos interstícios (vazios entre partículas). Uma suspensão não tem tensão de cedência atribuída às suas partículas, uma vez que se trata de um sistema sobresaturado ( $DPS > 1$ ) constituído por partículas ou aglomerados dispersos num líquido.

Na conformação plástica a pasta encontra-se numa situação de não-saturação de líquido ( $DPS < 1$ ). Acima de uma determinada pressão começará a ficar saturada ( $DPS = 1$ ) porque o rearranjo entre partículas origina o colapso dos espaços vazios existentes na fase líquida. Segundo Wight Jr e Reed<sup>103</sup>, esta situação de acomodação de partículas (micro-segregação e orientação das partículas) dá origem a uma diminuição de volume  $\Delta V$ , que facilita o fluxo da pasta através da câmara de extrusão e da fieira, como esquematicamente se descreve na Figura 1.22.

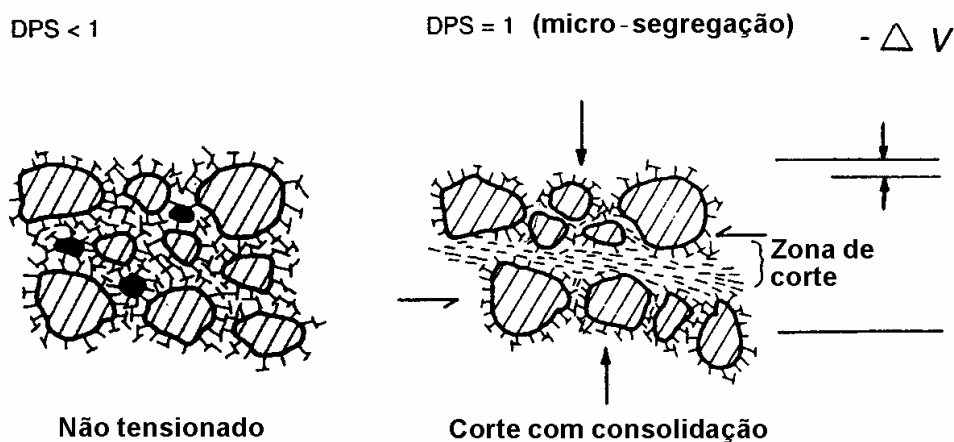


Figura 1.22 - A pasta cerâmica antes de amassada é habitualmente não-saturada ( $DPS < 1$ ); na câmara de extrusão a tensão de consolidação dá origem ao colapso dos espaços vazios e à orientação de partículas, criando um extrudido com menor volume específico e uma micro-segregação e orientação de partículas, que facilitam o fluxo da pasta ( $DPS = 1$ )<sup>103</sup>.

### 1.3.3. A fieira

Durante a extrusão da pasta, podem ser consideradas quatro zonas distintas na fieira, isto é: (1) a parede da fieira, que em geral é de metal, (2) uma fina camada de líquido entre as partículas e a parede da fieira, (3) uma fina camada de pasta mais dura, (4) o corpo da pasta, que para pastas rijas é não-deformável (“*un-sheared*”). Nessas circunstâncias, qualquer rugosidade da parede da fieira (a qual pode, em termos de escala, ser comparável ao diâmetro médio das partículas) poderá aumentar a resistência ao fluxo, isto é, as superfícies metálicas internas da fieira devem ser o mais lisas possível<sup>153</sup>.

Böhm e Blackburn<sup>117</sup> usaram dois conjuntos diferentes de fieiras nos seus estudos. No primeiro mantiveram o ângulo de entrada na fieira (90°) e variaram os diâmetros das fieiras; no segundo mantiveram o diâmetro e fizeram apenas variar o ângulo do cone de entrada. Estes investigadores calcularam depois os valores da *velocidade de deformação* ( $\dot{\gamma}$ ) e da *extensão elongacional* ( $\varepsilon$ ), a partir das equações:

$$\dot{\gamma} = \left( \frac{4Q}{r^2 \pi} \right) \text{ (s}^{-1}\text{)} \quad (1.30)$$

em que o caudal Q é dado por:

$$Q = V r^2 \pi \text{ (mm}^3 \text{ s}^{-1}\text{)} \quad (1.31)$$

$$\varepsilon = 2 \ln \left( \frac{D_0}{D} \right) \quad (1.32)$$

Analisaram também o extrudido, em termos do modo de aglomeração e da concentração de partículas, através de imagens obtidas em zonas seccionadas e polidas. Estes investigadores concluíram que a fieira de menor diâmetro necessita de uma maior força para a extrusão, embora isso se traduza numa maior densidade da pasta extrudida. Esta consolidação provoca um aumento da tensão de corte e das forças elongacionais necessárias à rotura dos aglomerados. Relativamente ao ângulo de entrada na fieira, observaram que as fieiras de 45° e 90° se encontram próximas da formação natural de uma zona estática no fundo da câmara de extrusão<sup>117</sup>.

O modelo de Benbow foi posteriormente ajustado para fieiras de entrada cônica, entrando em consideração com o ângulo de cone<sup>117,125</sup>. Para essa alteração, foram testadas fieiras sem comprimento ( $L = 0$ ) e em situações em que  $D_0 \gg D$ :

$$P = 2 \left( \sigma_0 + \alpha V + \tau_0 \cotg\theta \right) \ln\left(\frac{D_0}{D}\right) + \beta V \cotg\theta \quad (1.33)$$

sendo  $\theta$  metade do ângulo do cone de entrada na fieira (semi-ângulo). Quando  $\theta = 90^\circ$  a equação 1.33 reduz-se a:

$$P = 2 \left( \sigma_0 + \alpha V \right) \ln\left(\frac{D_0}{D}\right) \quad (1.34)$$

isto é, apenas para um orifício. Quando  $\theta = 0^\circ$  a situação reduz-se ao “empurrar” da pasta através de um tubo, sem alteração da secção transversal.

Posteriormente, Benbow et al.<sup>152</sup> procuraram determinar o ângulo de cone da fieira que exigia menor pressão de entrada, para uma determinada velocidade de extrusão. Como os resultados da Figura 1.23 ilustram, estes investigadores concluíram que a menor força de extrusão surge para um semi-ângulo à volta dos 60-70°.

Nas fieiras com maiores semi-ângulos de cone, da ordem dos 90°, surge uma zona estática onde a pasta não fica sujeita ao fluxo na direcção da saída da fieira<sup>102</sup>, situação ilustrada na Figura 1.14.

Num trabalho mais recente, Benbow et al.<sup>104</sup> estudaram o comportamento de uma pasta de  $\alpha$ -alumina através de fieiras de geometria complexa. Nessa perspectiva, ajustaram a equação 1.6 a fieiras de forma arbitrária, considerando para o efeito um perímetro da secção extrudida,  $M$ , a área inicial do extrudido,  $A_0$ , (= área no interior da câmara de extrusão) e a área da secção do extrudido,  $A$  (de acordo com o esquema da Figura 1.24):

$$P = \left( \sigma_0 + \alpha V \right) \ln\left(\frac{A_0}{A}\right) + \left( \tau_0 + \beta V \right) \frac{L M}{A} \quad (1.35)$$

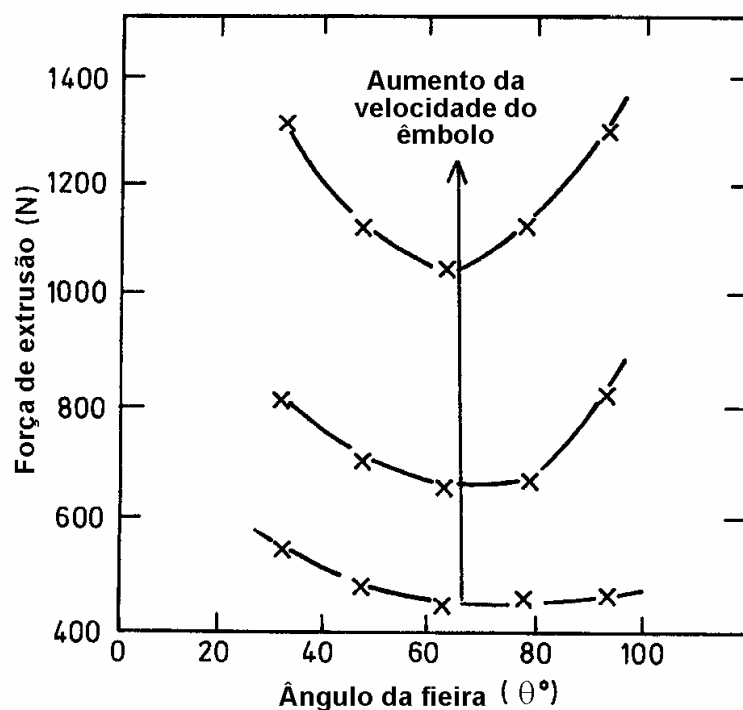


Figura 1.23 - Variação da força de extrusão em função do ângulo de entrada na fieira e para diferentes velocidades de êmbolo<sup>152</sup>.

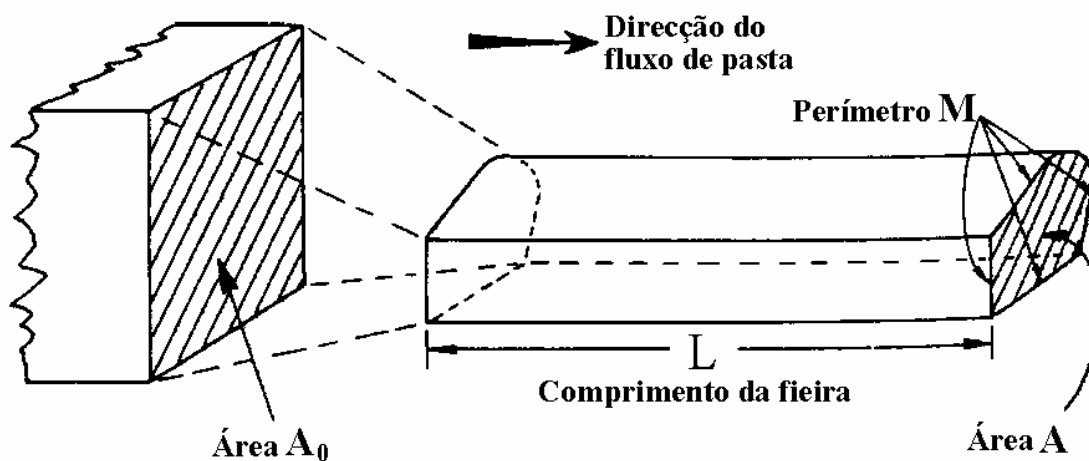


Figura 1.24 - Fluxo convergente de uma pasta através de uma fieira de forma arbitrária<sup>104</sup>.



Para extrudidos de secção circular, mas produzidos em feiras com várias saídas, os mesmos investigadores<sup>104</sup> propõem a seguinte equação:

$$P = (\sigma_0 + \alpha V) 2 \ln \left( \frac{D_0}{D\sqrt{N}} \right) + (\tau_0 + \beta V) \frac{4L}{D} \quad (1.36)$$

onde  $N$  é o número de orifício de diâmetro  $D$  e  $V$  é a velocidade média do extrudido nos orifícios de saída da feira. A pasta flui através de um orifício de diâmetro  $D$ , a partir de uma câmara de extrusão de área  $(\pi/4) (D_0^2) (1/N)$ . A variável  $D_0 / \sqrt{N}$ , que substitui  $D_0$  na equação original (eq. 1.7), é ainda válida para  $N = 1$ .

Para a extrusão de tubos ocos, estes autores<sup>104</sup> indicaram que a queda de pressão ao longo da secção constante da feira é dada por:

$$P = (\tau_0 + \beta V^m) \frac{4L}{d_0 - d_i} \quad (1.37)$$

em que  $L$  é o comprimento da secção de forma constante da feira e  $d_0$  e  $d_i$  são, respectivamente, os diâmetros externo e interno do tubo (Figura 1.25). Considerando ainda que a queda de pressão, numa secção convergente da feira, é descrita pela equação 1.2, a pressão total na extrusão de tubos ocos, através de uma feira de geometria idêntica à da Figura 1.25, será descrita por:

$$\begin{aligned} P &= p_1 + p_2 + p_3 + p_4 = \\ &= 2(\sigma_0 + \alpha V^n) \ln \left( \frac{D_0}{D\sqrt{N}} \right) + (\tau_0 + \beta V^m) \frac{4L}{D} + (\sigma_0 + \alpha V^n) \ln \frac{A_0}{A} + (\tau_0 + \beta V^m) \frac{4L}{d_0 - d_i} \end{aligned} \quad (1.38)$$

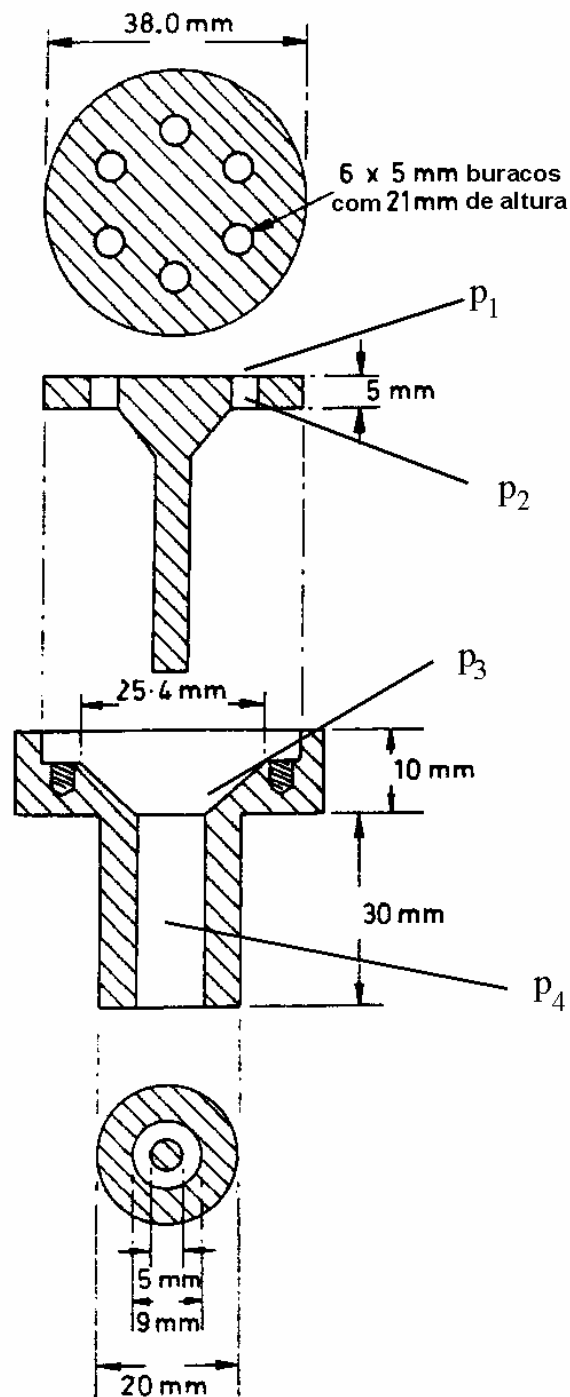


Figura 1.25 - Esquema de uma fieira usada para a extrusão de tubos, com a indicação das diferentes quedas de pressão ( $d_0 = 9 \text{ mm}$  e  $d_i = 5 \text{ mm}$ )<sup>104</sup>.

A pressão na fieira também varia drasticamente ao longo do seu comprimento, diminuindo à medida que se aproxima da saída, como se pode observar pelos resultados experimentais obtidos por Benbow et al.<sup>104,152</sup>, Figura 1.26.

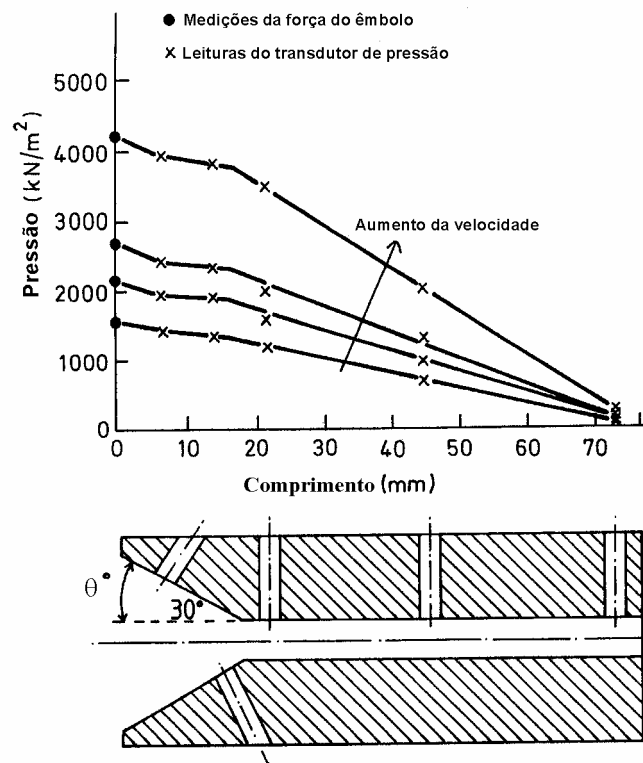


Figura 1.26 - Distribuição da pressão ao longo de uma fieira, de entrada cônica com um semi-ângulo de  $30^\circ$ . As velocidades de êmbolo usadas foram: 2, 10, 20, 50  $\text{mm/min}$ <sup>152</sup>.

O conhecimento do comportamento da pasta no interior de uma fieira, obtido pelos estudos já referidos, permite que os construtores de equipamento desenhem e fabriquem (através de sistemas complexos de desenho, com recurso a programas de simulação de fluxos que utilizam elementos finitos), fieiras de elevado desempenho<sup>157,158</sup>, como se ilustra na Figura 1.27.

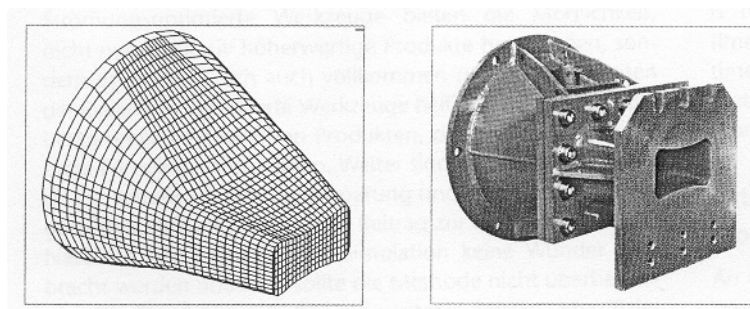


Figura 1.27 - Exemplo do desenho de uma fieira em “modelo de arame” e depois de fabricada<sup>158</sup>.

Num trabalho mais detalhado, Horrobin e Nedderman<sup>135</sup> procuraram descrever o fluxo no interior de uma fieira, também com a ajuda de um programa de elementos finitos (ABAQUS Finite Element Package). Para esse efeito consideraram várias situações em termos de ângulos de entrada, encontrando-se duas delas ilustradas na Figura 1.28: em (A) aplicaram o “modelo de arames” a uma fieira com um semi-ângulo de entrada de 30°; em (B) aplicaram o mesmo modelo numa fieira com um semi-ângulo de entrada e 90°.

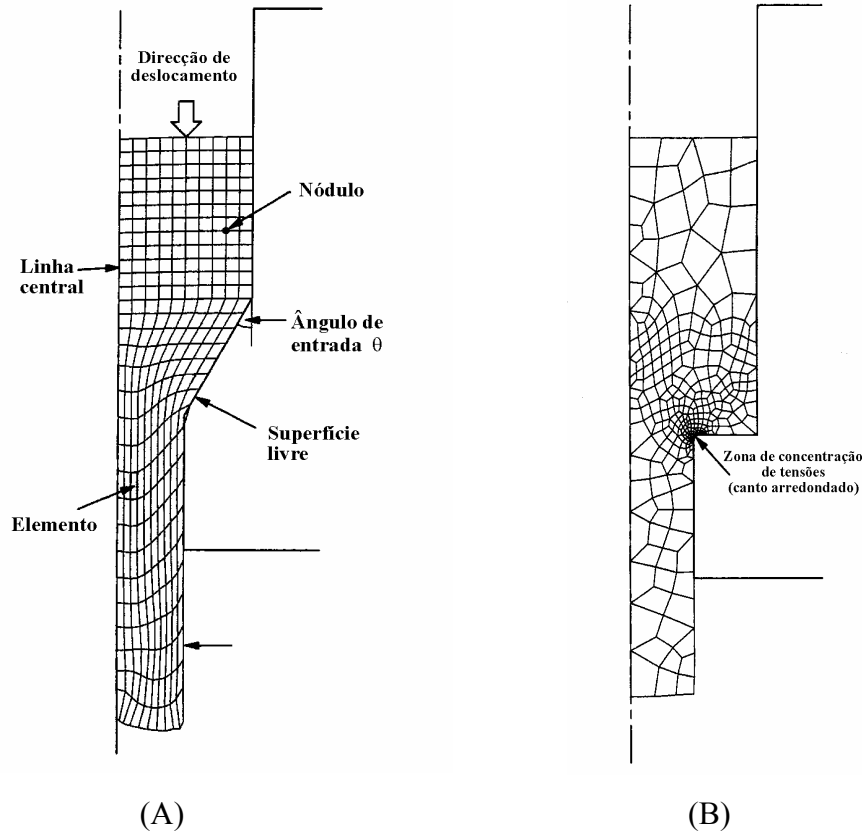


Figura 1.28 - Modelos de arame planar, obtidos por elementos finitos, para a tensão de extrusão através de uma fieira cónica lisa com um semi-ângulo de 30° (A) e para um semi-ângulo de 90° (B). A cada *elemento* do modelo de arame corresponde uma tensão de valor fixo e, em ambos os casos, a redução de diâmetros considerada foi de 50%<sup>135</sup>.

A pressão de extrusão pode ser calculada em qualquer momento da simulação, por integração da componente da tensão longitudinal ( $\sigma_l$ ) ao longo da área do êmbolo<sup>135</sup>.

$$P = \frac{1}{\pi R_0^2} \int_0^{R_0} 2\pi r [-\sigma_l(r)] dr \quad (1.39)$$

onde  $R_0$  é o raio do êmbolo ( $\approx$  raio da câmara de extrusão).

Considerando cada elemento do “modelo de arame” como um quadrilátero, constituído por quatro nódulos, que percorre toda a extensão da fieira por acção do movimento do êmbolo, pode verificar-se que a solução obtida para o segundo caso é bem mais complexa. Não só a deformação de cada elemento é muito maior, como a concentração de tensões à entrada da fieira é extremamente elevada (como se pode observar pela densificação da *malha de saída de resultados* que se apresenta na Figura 1.28-B).

Estes investigadores<sup>135</sup> compararam os resultados obtidos para a tensão obtida por simulação computacional ( $\sigma_y$ ) com a tensão de cedência da pasta plástica ( $\sigma_0$ ) obtida pelo modelo de Benbow (equação 1.7) e concluíram que, em geral,  $\sigma_0$  se encontra sobreavaliada. Por exemplo, para uma razão de diâmetros  $D_0/D$  de 25/3,  $\sigma_0$  é 21% maior do que  $\sigma_y$ . A razão apontada para esta diferença é que, em geral, o modelo de Benbow é aplicado a extrusões em que a redução da área transversal do fluxo de pasta é muito elevada, o que provoca uma maior perda de pressão, tornando o modelo de Benbow bem ajustável ao comportamento das pastas.

Por outro lado, os resultados obtidos para as fieiras de entrada cónica, demonstraram que quando o semi-ângulo varia de 90 para 0°, a deformação dos elementos se aproxima de um comportamento homogéneo e a pressão de extrusão aproxima-se do valor ideal de trabalho. Novamente, para grandes reduções de área, tradicionalmente usadas na extrusão, a maior parte dos trabalhos desenvolvidos para uma fieira de entrada quadrada (com semi-ângulo de 90°) são ideais e não é expectável que a pressão varie muito com o ângulo de entrada. Isto justifica, mais uma vez, a aplicação da aproximação de Benbow às entradas cónicas (obtida de forma semelhante às quadradas) para situações em que a razão de redução é elevada<sup>135</sup>.

### 1.3.4. Extrusora de hélice

Em geral as extrusoras de hélice podem ser de dois tipos: de hélice simples ou de duas hélices. Na cerâmica, as extrusoras de dupla hélice são de utilização mais frequente, com o movimento conferido por motores eléctricos, com ou sem variação de velocidade, e apresentam uma câmara de vácuo localizada entre as duas hélices. Por outro lado, as extrusoras de hélice simples têm sido intensamente usadas na indústria de polímeros<sup>159</sup>.

Devido ao facto deste tipo de equipamento ser barato, robusto e de produção contínua foram também encontradas aplicações na indústria farmacêutica e alimentar<sup>160</sup>.

É precisamente nas extrusoras de hélice simples, Figura 1.29, que os poucos estudos até agora existentes se centraram: Burbidge e Bridgwater<sup>134</sup> (1995), Engländer et al.<sup>159</sup> (2000) e ainda Botten et al.<sup>160</sup> (2003).

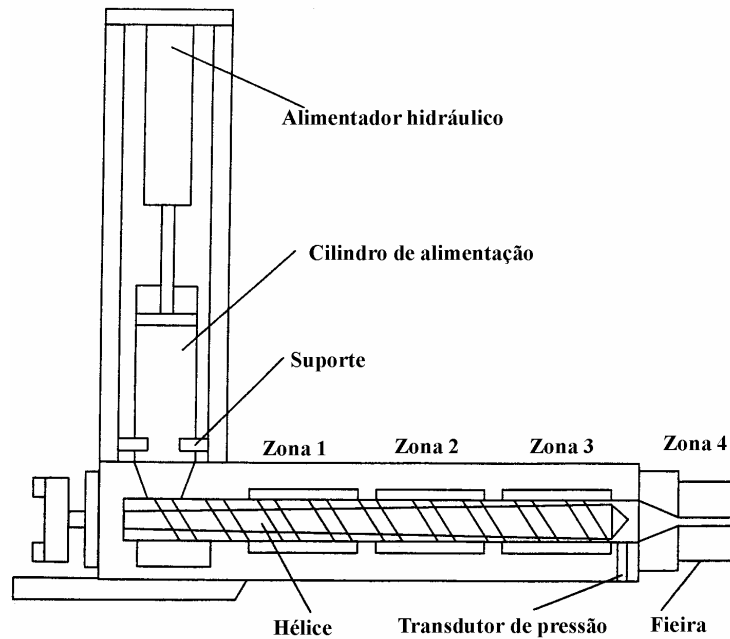


Figura 1.29 - Representação esquemática de uma extrusora de hélice simples, em que a alimentação é assegurada por uma extrusora de êmbolo<sup>159</sup>.

O modelo matemático proposto por Burbidge e Bridgwater<sup>134</sup> combina a reologia da pasta com o fluxo friccional desenvolvido para o caso de uma extrusora de hélice simples. O modelo daí resultante define o material através dos parâmetros de Benbow, obtidos experimentalmente com uma extrusora de êmbolo, e descreve o comportamento numa câmara de extrusão de hélice simples, para qualquer secção transversal constante. Para isso assumiram um *passo da hélice* e uma *altura de canal* constantes e um ajuste perfeito com a câmara (sem folga entre as arestas da hélice e a parede da câmara)<sup>134,159</sup>. O desenvolvimento matemático efectuado levou a que o gradiente da queda de pressão, ao longo do canal de extrusão, seja dado pela equação:

$$dP = \frac{C_b(\tau_0 + \beta V_r^m) \cos(\varphi + \Phi) - C_s(\tau_0 + \beta V_p^m)}{A \sin\Phi} dx \quad (1.40)$$

onde  $C_b$  é a área de contacto da câmara por unidade de comprimento,  $C_s$  a área de contacto da hélice por unidade de comprimento,  $V_p$  o vector da velocidade da pasta e  $V_r$  o vector da diferença entre o vector da velocidade do êmbolo e o vector da velocidade da pasta, Figura 1.30. O ângulo da hélice do sem-fim é definido por  $\Phi$ , enquanto que  $A$  é a área da secção da câmara,  $\phi$  é um parâmetro que descreve a velocidade de fluxo do material e  $\beta$ ,  $\tau_0$  e  $n$  têm o mesmo significado que na equação de Benbow<sup>159</sup>.

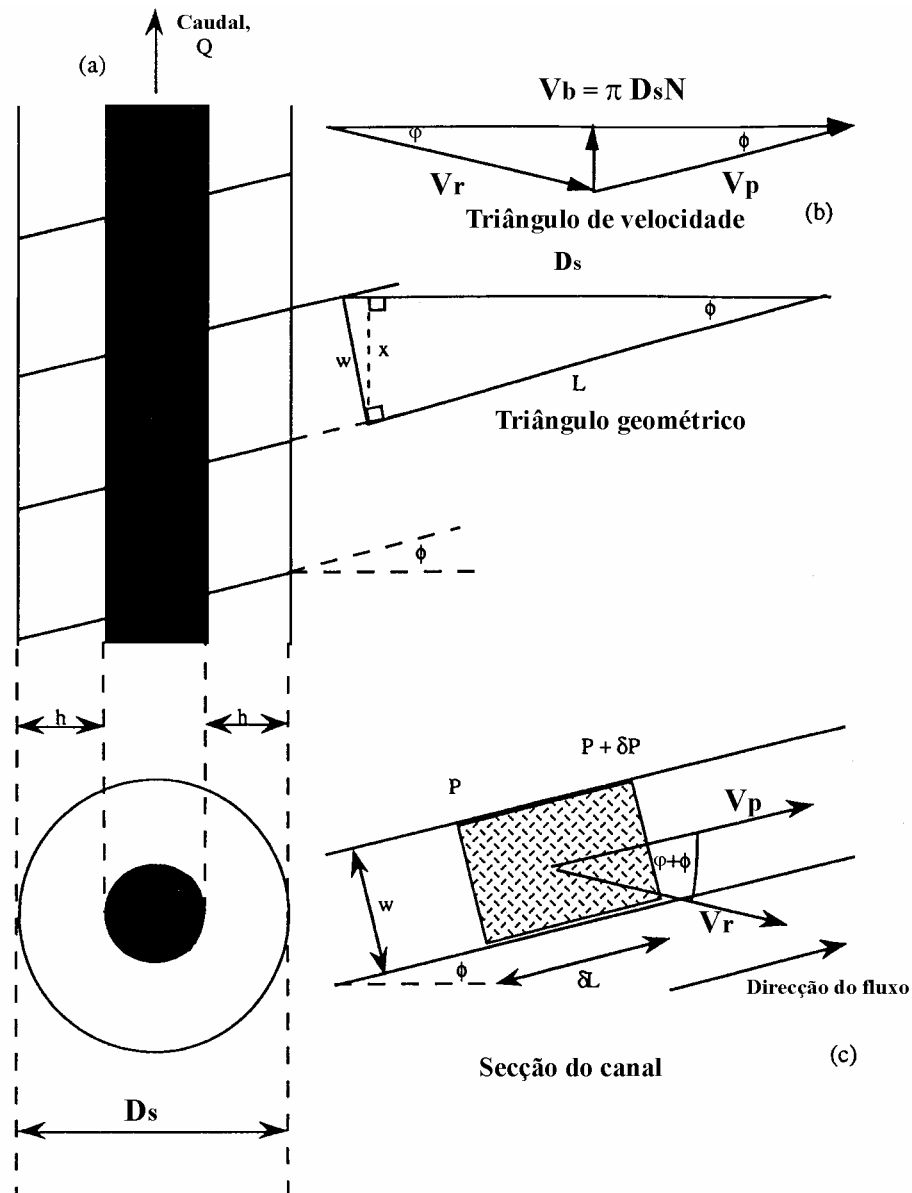


Figura 1.30 - Esquema da hélice de uma extrusora com a notação usada por Burbidge e Bridgwater<sup>134</sup>.

A dificuldade de utilização prática da equação 1.40 ficou bem demonstrada pela única tentativa de aplicação a uma extrusora industrial. Para o efeito Burbidge e Bridgwater<sup>134</sup> seleccionaram uma extrusora de dupla hélice, comum na indústria cerâmica, e tentaram aplicar o modelo matemático por eles desenvolvido. A confrontação entre os resultados experimentais, para diferentes velocidades de rotação das hélices, e os respectivos valores de pressão estimados pelo modelo encontram-se no gráfico da Figura 1.31. Os autores atribuíram as dificuldades de ajuste encontradas à deficiente caracterização reológica da pasta<sup>134</sup>, mas não deixa de ser assinalável a grande discrepância entre os dois resultados.

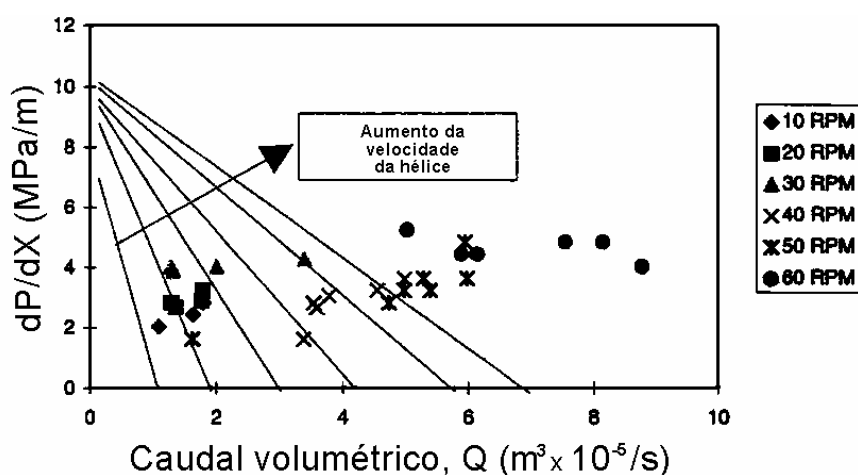


Figura 1.31 - Gradiente da pressão axial numa extrusora industrial, para uma pasta plástica com valores de  $n = 1,2$ ;  $\beta = 2,90 \text{ MPa(s/m)}^{1,2}$ ;  $\tau_0 = 0,01 \text{ MPa}$ <sup>134</sup>.

### 1.3.5. Plastificantes e lubrificantes

Em muitas áreas de aplicação, o uso de aditivos nas pastas é absolutamente necessário, como forma de garantir a sua correcta conformação. Noutras áreas, o processamento dos corpos e, conseqüentemente, as propriedades dos produtos acabados podem ser optimizadas com o auxílio de aditivos.

Como já anteriormente foi referido, o requisito fundamental para a extrusão é a plasticidade do material de partida. Quando os aditivos se combinam com água ou outro líquido, eles contribuem grandemente para a plasticidade do material de alimentação do processo de extrusão.

Para além da argila, que é o aditivo mais comum, os aditivos celulósicos são amplamente usados como ligantes na extrusão cerâmica. Estudos recentes mostraram que certos



polímeros sintéticos, tais como polietilenoglicol, óxido de polietileno e álcool de polivinil podem ser usados como ligantes na extrusão de materiais cerâmicos<sup>161,162</sup>.

Ligantes celulósicos, incluindo metil-celuloses e hidroxietil-celuloses, são obtidos por reacções químicas entre materiais celulósicos naturais e uma grande variedade de compostos químicos. Este tipo de ligantes confere elevadas plasticidades a diversos materiais não-plásticos e elevadas resistências em verde<sup>161</sup>.

Os *polietilenos* (p.ex. polietilenoglicol = PEG) possuem a capacidade de atrair substâncias não iónicas (B'), através de valências adjacentes das moléculas de água. Isto baseia-se na regularidade da estrutura do grupo etileno – C – O – C –<sup>163</sup>.

No exemplo apresentado na Figura 1.32 é assumida uma associação entre os átomos O do grupo etileno do PEG, com os iões  $H^+$  dos grupos Me – OH da superfície das partículas do material. O polímero assim adsorvido exerce uma força de repulsão estérica, favorecendo o deslizamento relativo entre partículas<sup>163</sup>.

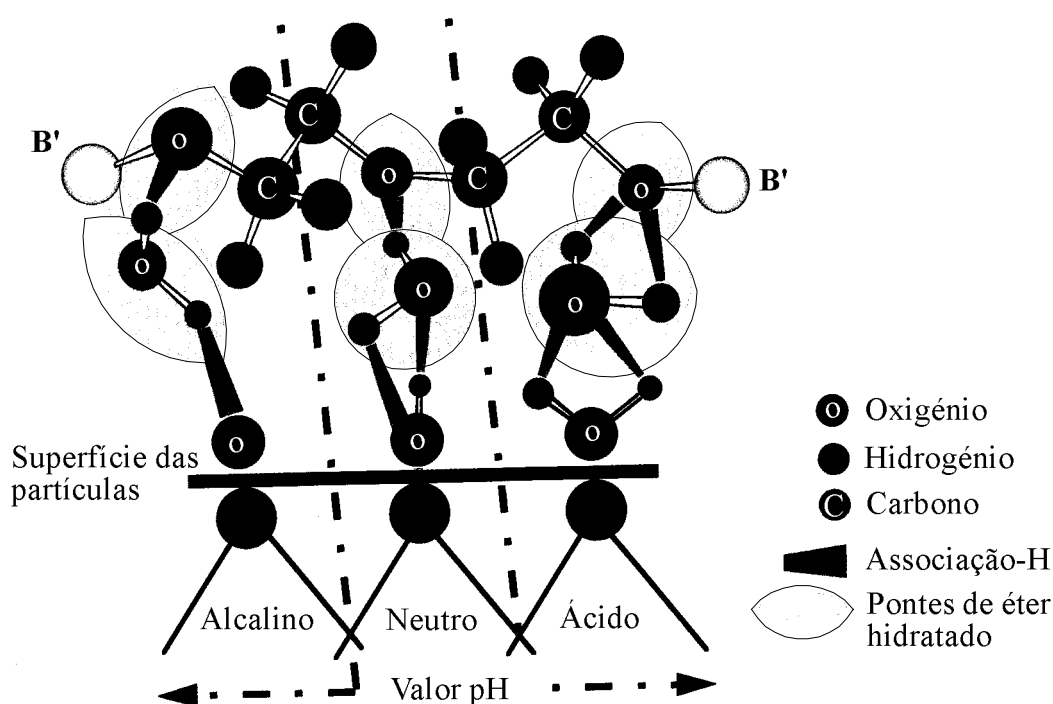


Figura 1.32 - Interação polietileno/superfície da partícula cerâmica, para diferentes valores de pH<sup>163</sup>.

Os *álcoois poliméricos* (p.ex. álcool de polivinil = PVA) tornam os seus grupos OH (grupos hidroxilos) disponíveis pela reacção associada, na qual o ião  $H^+$  interacciona com o

grupo Me – OH, da superfície da partícula do material. O resultado final é em tudo semelhante ao dos polietilenos<sup>163</sup>.

Finalmente, o grupo dos *preparados de ácido gordo* são usados na forma de emulsões de base aquosa. Para os ácidos gordos solúveis, a associação dos iões  $H^+$  na superfície das partículas, ocorre com um dos grupos de etilenos – C – O – C –, que estão disponíveis, ou com os grupos carboxílicos – COOH do aditivo (Figura 1.33)<sup>163</sup>.

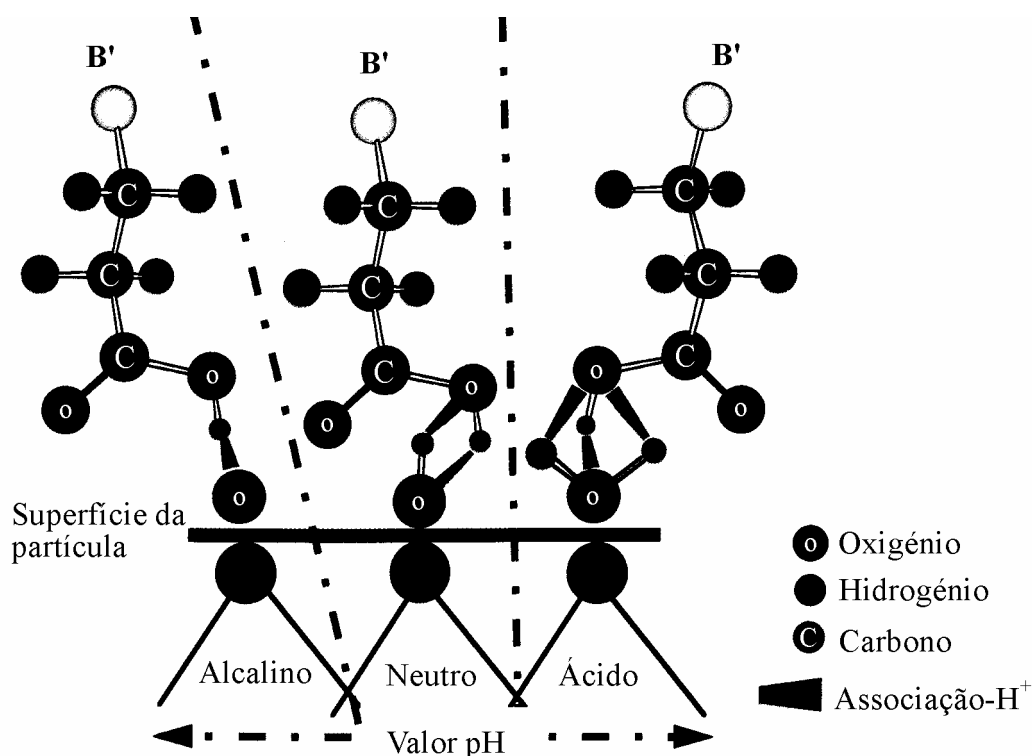


Figura 1.33 - Interação ácido gordo / superfície da partícula cerâmica, para diferentes valores de pH<sup>163</sup>.

O funcionamento dos preparados à base de ácidos gordos é baseado no facto deste tipo de aditivos criar a possibilidade de um contacto adicional com a superfície da partícula, através do carácter hidrofílico. Por outro lado, a gordura hidrofóbica residual causa um efeito de separação, com as partículas vizinhas modificadas. As partículas podem então ser “empurradas” umas contra as outras sem grande esforço<sup>163</sup>.

As matérias primas base dos *lubrificantes* são poliéteres e ácidos gordos e o seu modo de actuação deve-se à formação de uma camada deslizante, entre as paredes do molde e o

corpo cerâmico. Este tipo de aditivos é usado essencialmente na extrusão, onde se exige um bom deslizamento da pasta nas paredes da fiação<sup>163</sup>.

A Tabela 1.7 apresenta, de forma resumida, o tipo de aditivos usados na extrusão de diferentes pastas cerâmicas.

Tabela 1.7 - Exemplo do tipo de aditivos usados em alguns trabalhos de extrusão de diferentes materiais cerâmicos.

<b>Autores</b>	<b>Tipo de aditivos (plastificantes + lubrificantes)</b>	<b>Matérias primas cerâmicas</b>
Benbow et al. <sup>104,123</sup>	Bentonite + solução de glucose	$\alpha$ -alumina
Benbow et al. <sup>105</sup>	Argila + amido	$\alpha$ -alumina
Das et al. <sup>106</sup>	Metilcelulose + PVA	Talco + caulino + alumina
Graczyk e Glejble <sup>107,108</sup>	Alginato de amônia + hidroxietileno celuloso	$\gamma$ -alumina + boemite
Kaya et al. <sup>109</sup>	Glicerina + celacol	Boemite + Zircónia
Liang e Blackburn <sup>110,111</sup>	Ligantes + solvente (não referem a natureza dos mesmos)	Alumina + zircónia estabilizada com ítria
Du et al. <sup>112</sup>	PEG + Polivinil butiral (PVB) + octanol + acetona	Zircónia estabilizada com ítria
Price e Reed <sup>113</sup>	Sem aditivos	Argila + feldespato + quartzo
Blackburn e Lawson <sup>114</sup>	Etanol + ácido nítrico + policarboxilato de amônia	Boemite
Wight e Reed <sup>115,116</sup>	Vários tipos de polietilenos + óleo mineral + ácido oleico	Nitreto de alumínio
Böhm e Blackburn <sup>117</sup>	Hidroxil propil metil (HPM)	Alumina
Zheng et al. <sup>118</sup>	Vários tipos PEG	Alumina
Schuetz <sup>120</sup>	Polímeros metilcelulósicos	Alumina
Schilling et al. <sup>121</sup>	Maltodextrin	$\alpha$ -alumina
Chen et al. <sup>122</sup>	Carboidratos	$\alpha$ -alumina
Chou et al. <sup>131</sup>	Bentonite	$\alpha$ -alumina + talco
Ekonomakou et al. <sup>136</sup>	Vários hidroxipropilenos metilcelulósicos	Talco + caulino + alumina
Benbow et al. <sup>153</sup>	HPM + Solução de glucose	$\alpha$ -alumina
Khan et al. <sup>154</sup>	Hidroxietil-celulósico	Alumina
Koh et al. <sup>164</sup>	Etileno-etil-acrilato	Hidroxiapatite
Mills e Blackburn <sup>165</sup>	Glicerol	$\alpha$ -alumina + zircónia

É de realçar o elevado número de estudos que têm como matéria prima de base a alumina, o que traduz a importância deste tipo de cerâmicos e a impossibilidade de a extrudir sem auxílio de aditivos. Verifica-se também o recurso frequente a materiais celulósicos como agentes plastificantes.

## 1.4. Referências

1. J.M.F. Ferreira, P.M.C. Torres, M.S. Silva and J.A. Labrincha “Recycling of sludges generated from natural stones cutting processes in ceramic formulations” *Proc. TMS Fall Meeting on Recycling and Waste Treatment in Mineral and Metal Processing*, Vol.2, ed. B. Bjorkman, C. Samuelsson, J. Wikstrom, Lulea, Sweden, p. 389-395 (2002).
2. M.G. Costa, M.J.P. Ribeiro e J.A. Labrincha “Reutilização *in situ* das lamas residuais de uma indústria cerâmica”, *Cerâmica Industrial*, 7 [5], p. 44-50 (2002).
3. M.F. Zawrah and N.M. Khalil “Utilisation of Egyptian industrial waste material in manufacture of refractory cement”, *British Ceramic Transactions*, 101 [5], p. 225-228 (2002).
4. E. Benavidez, C. Grasselli and N. Quaranta “Densification of ashes from a thermal power plant”, *Ceramics International*, 29, p. 61-68 (2003).
5. P. Kavouras, Ph. Komninou, K. Chrissafis, G. Kaimakamis, S. Kokkou, K. Paraskevopoulos and Th. Karakostas “Microstructural changes of processed vitrified solid waste products”, *J. of Eur. Ceram. Soc.*, 23, p. 1305-1311 (2003).
6. A. Karamanov, M. Pelino and A. Hreglich “Sintered glass-ceramics from Municipal Solid Waste-incinerator fly ashes-part I: the influence of the heating rate on the sinter-crystallisation”, *J. of Eur. Ceram. Soc.*, 23, p. 827-832 (2003).
7. J.M.F. Ferreira, S. Olhero, A. Lemos and V. Xavier “Suitability of the ceramic matrixes for recycling industrial inorganic wastes”, *Proc. TMS Fall Meeting on Recycling and Waste Treatment in Mineral and Metal Processing: Technical and Economic Aspects*, Vol.2, p. 369-375, ed. B. Bjorkman, C. Samuelsson, J. Wikstrom, Lulea, Sweden, p. 369-375 (2002).
8. S.N. Monteiro and F.A.N. Silva “Oily waste treatment by means of incorporation to clay ceramics”, *Proc. TMS Fall Meeting on Recycling and Waste Treatment in Mineral and Metal Processing*, Vol.2, ed. B. Bjorkman, C. Samuelsson, J. Wikstrom, Lulea, Sweden, p. 351-357 (2002).
9. H. Kurama and A. Kara “Utilization of coal combustion fly ash in traditional ceramic applications”, *Proc. TMS Fall Meeting on Recycling and Waste Treatment in Mineral and Metal Processing*, Vol.2, ed. B. Bjorkman, C. Samuelsson, J. Wikstrom, Lulea, Sweden, p. 341-351 (2002).
10. M. Gheorghe, D. Voinitchi and R. Teodorescu “Solidification / stabilization of some electroplating waste into hydraulic matrix and ceramic matrix; technical correlations”, *Proc. TMS Fall Meeting on Recycling and Waste Treatment in Mineral and Metal Processing*, Vol.2, ed. B. Bjorkman, C. Samuelsson, J. Wikstrom, Lulea, Sweden, p. 331-340 (2002).
11. A. Karamanov, R.D. Gioacchino, P. Piscicella, M. Pelino and A. Hreglich “Viscosity of iron rich glasses obtained from industrial wastes”, *Glass Technol.*, 43 [1], p. 34-38 (2002).
12. A. Ekonomakou, A. Geralis and C.J. Stournaras “Waterworks sludge into commercial ceramic products”, *Tiles & Brick Int.*, 17 [6], p. 398-401 (2001).

13. D.M.S. Couto, R.F. Silva, F. Castro and J.A. Labrincha “Attempts of incorporation of metal plating sludges in ceramic products”, *Industrial Ceramics*, 21 [3], p.163-168 (2001).
14. N.J. Saikia, P. Sengupta, D.K. Dutta, P.C. Saikia and P.C. Borthakur “Oil field sludge used to make brick”, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 79 [7], p. 71-74 (2000).
15. L. Barbieri, A.C. Bonamartini and I. Lacellotti “Alkaline-earth silicate glasses and glass-ceramics from municipal and industrial wastes”, *J. of Eur. Ceram. Soc.*, 20, p. 2477-2483 (2000).
16. J.M. Hermans, J.G.J. Peelen and R. Bei “Recycling of TV glass: profit or doom?”, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 80 [3], p. 51-56 (2001).
17. H.A. Oliveira, É.C. Rabelo Jr and J.C. Bressiani “Influência de adições de resíduo lama de cal no desenvolvimento microestrutural de revestimento cerâmico”, *Tiles & Brick Int.*, 17 [1], p. 29-31 (2001).
18. P. Pajunen “Chemical Recovery for Aluminum Finishers”, *Workshop on Cleaner Production in the Metal Finishing Industry*, Taipei, Taiwan, April (1999).
19. M.J. Ribeiro, D.U. Tulyaganov, J.M. Ferreira and J.A. Labrincha “Recycling of Al-rich industrial sludge in refractory ceramic pressed bodies”, *Ceramics International*, 28 [3], p. 319-326, (2002).
20. J.M.F. Ferreira and S.M. Olhero “Al-rich sludge treatments towards recycling”, *J. of Eur. Ceram. Soc.*, 22, p. 2243-2249 (2002).
21. J. Dufour, M.V. González and A.La Iglesia “ Optimization model for the recovery of residual effluents of anodising industry”, *Proceedings of the “Rewas’99: Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology*, Edited by I. Gaballah, J. Hager and R. Solozabal, Vol. 1, San Sebastián, Spain, p. 597-606 (1999).
22. D.A. Pereira, D.M. Couto and J.A. Labrincha “Incorporation of aluminium-rich residues in refractory bricks”, *CIF – Ceramic Forum International*, 77 [7], p. 21-25 (2000).
23. M.D.V.S.A. Pereira “Optimização das condições de processamento para inertização de resíduos industriais de alumínio em matrizes cerâmicas estruturais”, Tese de Doutoramento em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade do Minho (2003).
24. P. Nunes, M.J. Ribeiro, J.M.F. Ferreira, C.S. Bóia, J.A. Labrincha “Mullite-based materials obtained from industrial wastes and natural sub-products”, *Proc. TMS Fall Meeting on Recycling and Waste Treatment in Mineral and Metal Processing: Technical and Economic Aspects*, Vol.2, p. 359-368, ed. B. Bjorkman, C. Samuelsson, J. Wikstrom, Lulea, Sweden, (2002).
25. D.U. Tulyaganov, S.M.H. Olhero, M.J. Ribeiro, J.A. Labrincha and J.M. Ferreira “Mullite-alumina refractory ceramics obtained from mixtures of natural common materials and recycled Al-rich anodizing sludge”, *J. Mat. Synt. Proc.*, 10 [6], p. 311-318 (2002).
26. E. González, J.L. Asenjo, A. Baena, J. Dufour, A.La Iglesia, A. Hernández, N. Cornejo, E. Ruiz-Ayúcar, E. Garcia, N. Ayala, F. Garcia-Carnedo, F. Delmas and J.R. Mayral “Application of anodising muds in several industrial fields”, *Proceedings of the*

- “Rewas’99: Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, Edited by I. Gaballah, J. Hager and R. Solozabal, Vol. 1, San Sebastián, Spain, p. 481-490 (1999).
27. D.A. Pereira, J.B. Aguiar, F.P. Castro, M.F. Almeida and J.A. Labrincha “Mechanical behavior of Portland cement mortars with incorporation of Al-rich salt slags”, *Cement and Concrete Research*, 30 [7], p. 1131-1138 (2000).
  28. R.H. Insley “Electrical properties of alumina ceramics”, in *Alumina Chemicals: Science and Technology Handbook*, Ed. by the *Am. Ceram. Soc.*, p. 293-297, USA (1990).
  29. “Alumina as a ceramic material”, Ed. by W.H. Gitzen, *Am. Ceram. Soc.*, Special Publication N°4, Westerville, Ohio (1970).
  30. D.S. Smith, S. Fayette, S. Grandjean and C. Martin “Thermal resistance of grain boundaries in alumina ceramics and refractories”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 86 [1], p. 105-111 (2003).
  31. G. Bertrand, C. Filiatre, H. Mahdjoub, A. Foissy and C. Coddet “Influence of slurry characteristics on the morphology of spray-dried alumina powders”, *J. of Eur. Ceram. Soc.*, 23, p. 263-271 (2003).
  32. T. Hirata, S. Ota and T. Morimoto “Influence of impurities in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramics on hot corrosion resistance against molten salt”, *J. of Eur. Ceram. Soc.*, 23, p. 91-97 (2003).
  33. H. Kim, O. Gillia and D. Bouvard “A phenomenological constitutive model for the sintering of alumina powder”, *J. of Eur. Ceram. Soc.*, 23, p. 1675-1685 (2003).
  34. C. Aksel “Mechanical properties and thermal shock behaviour of alumina-mullite-zirconia and alumina-mullite refractory materials by slip casting”, *Ceramics International*, 29, p. 311-316 (2003).
  35. C.S. Marchi, M. Kouzeli, R. Rao, J.A. Lewis and D.C. Dunand “Alumina-aluminium interpenetrating-phase composites with three-dimensional periodic architecture”, *Scripta Materialia*, 49, p. 861-866 (2003).
  36. I. Nettleship, R.J. McAfee and W.S. Slaughter “Evolution of the grain size distribution during the sintering of alumina at  $1350^\circ\text{C}$ ”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 [8], p. 1954-1960 (2002).
  37. C. Kaya and E.G. Butler “Plastic forming and microstructural development of  $\alpha$ -alumina ceramics from compacted green bodies using extrusion”, *J. of Eur. Ceram. Soc.*, 22, p. 1917-1926 (2002).
  38. M. Sathiyakumar and F.D. Gnanam “Influence of milling liquids and additives on particle size reduction and sintering behaviour of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ”, *British Ceramic Transaction*, 101 [5], p. 200-207 (2002).
  39. S.M. Naga and D.A.A. Aziz “Effect of alumina/clay ratio on the properties of doped electrical alumina porcelain”, *British Ceramic Transaction*, 101 [3], p. 129-132 (2002).
  40. R. Oberacker, S. Poehnitzsch and H. Hofius “The effect of different milling methods applied in the production of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramics”, *Ceramic Forum International*, 78 [11-12], p. 45-51 (2001).

- 
41. J.H. Duncan and W.E.C. Creyke "Formation and stability of  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  in  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramics", *Transactions of the British Ceramic Society*, 68 [3], p. 137-144 (1969).
  42. H. Böhm and S. Blackburn "Effect of mixing procedure on fine alumina paste extrusion", *British Ceramic Transaction*, 93 [5], p. 169-177 (1994).
  43. "Engineered materials handbook-Ceramics and Glasses", Vol.4, Ed.ASM International, USA (1991).
  44. A.C. Sutorik, S.S. Neo, D.R. Treadwell and R.M. Laine "Synthesis of ultrafine  $\beta$ '-alumina powders via flame spray pyrolysis of polymeric precursors", *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 [6], p. 1477-1485 (1998).
  45. L. Gao, J.S. Hong, H. Miyamoto and S.D.D.L. Torre "Bending strength and microstructure of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramics densified by spark plasma sintering", *J. of Eur. Ceram. Soc.*, 20, p. 2149-2152 (2000).
  46. C.-K. Lin and T.-C. Kuo "Size effect on thermal shock behavior of an alumina", *J. of the Ceram. Soc. of Japan, Int. Edition*, 105, p. 1148-1153 (1997).
  47. H. Gang, Y. Hayasaka, T. Narushima, T. Goto T. Hirai and Y. Iguchi "Preparation of Sr  $\beta$ -alumina ionic conductors and their a.c. impedance measurements", *J. of the Ceram. Soc. of Japan, Int. Edition*, 105, p. 1154-1158 (1997).
  48. J.-H. Park K.-H Kim J.-M. Cho and S-K Lim "Fabrication of  $\beta$ - and  $\beta$ '- $\text{Al}_2\text{O}_3$  tubes pressureless powder packing forming salt infiltration", *J. of Mat. Science*, 33, p. 5695-5702 (1998).
  49. "Solid electrolytes", Ed. by S. Geller, New York (1977).
  50. M.T. Malachevsky, J.E. Fiscina and D.A. Esparza "Preparation of synthetic cordierite by solid-state reaction via bismuth oxide flux", *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 [7], p. 1575-1577 (2001).
  51. K. Sumi, Y. Kobayashi and E. Kato "Synthesis and sintering of cordierite from ultrafine particles of magnesium hydroxide and kaolinite", *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 [4], p. 1029-1032 (1998).
  52. D.L. Evans, G.R. Fischer, J.E. Geiger and F.W. Martin "Thermal expansions and chemical modifications of cordierite", *J. Am. Ceram. Soc.*, 63 [11-12], p. 629-634 (1980).
  53. S. Kurama and N. Ay "Effect of grinding time and MgO source on cordierite formation", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 81 [11], p. 58-61 (2002).
  54. M.A. Camerucci, G. Urretavizcaya and A.L. Cavalieri "Sintering of cordierite based materials", *Ceramics International*, 29, p. 159-168 (2003).
  55. N.N. Sampathkumar, A.M. Umarji and B.K. Chandrasekhar "Synthesis of  $\alpha$ -cordierite (indialite) from flyash", *Materials Research Bulletin*, 30 [9], p. 1107-1114 (1995).
  56. M.E. Milberg and H.D. Blair "Thermal expansion of cordierite", *J. Am. Ceram. Soc.*, 60 [7-8], p. 372-373 (1977).
  57. S.M. Naga, A. El-Maghraby, A.A. Al-Wassil and N.H. Al-Otiabi "Produzione di impasti di cordierite da materie prime saudite", *Ceramurgia*, 1-2, p. 37-41 (2001).

58. F.J. Torres and J. Alarcón “Effect of additives on the crystallization of cordierite-based glass-ceramics as glazes for floor tiles”, *J. of Eur. Ceram. Soc.*, 23, p. 817-826 (2003).
59. S. Sundar, V.S.S. Vepa and A.M. Umarji “Effect of substitution of Ca on thermal expansion of cordierite ( $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ )”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 [7], p. 1873-1876 (1993).
60. E. Schmidbauer and P.W. Mirwald “Electrical conductivity of cordierite”, *Mineralogy and Petrology*, 48, p. 201-214 (1993)
61. A.G.T. Martinez, M. Camerucci, G. Urretavizcaya and A.L. Cavalieri “Behaviour of cordierite materials under mechanical and thermal biaxial stress”, *British Ceramic Transaction*, 101 [3], p. 94-99 (2002).
62. A. Yamuna, R. Johnson, Y.R. Mahajan and M. Lalithambika “Kaolin-based cordierite for pollution control”, *J. of Eur. Ceram. Soc.*, 24, p. 65-73 (2004).
63. D.U. Tulyganov, M.E. Tukhtaev, J.I. Escalante, M.J. Ribeiro and J.A. Labrincha “Processing of cordierite based ceramics from alkaline-earth-aluminosilicate glass, kaolin, alumina and magnesite”, *J. of Eur. Ceram. Soc.*, 22, p. 1775-1782 (2002).
64. P. Grosjean “Influence of talc parameters on technical cordierite properties”, *Interceram*, 52 [4], p. 218-222 (2003).
65. Informação técnica: [www.sembach.de/uk/werkstotte/cordierite/index.htm](http://www.sembach.de/uk/werkstotte/cordierite/index.htm)
66. M.A. Camerucci, G. Urretavizcaya and A.L. Cavalieri “Mechanical behavior of cordierite and cordierite-mullite materials evaluated by indentation techniques”, *J. of Eur. Ceram. Soc.*, 21, p. 1195-1204 (2001).
67. S. Achari and L.N. Staphathy “Mullite-based refractories for molten-metal applications”, *Am. Cer. Soc. Bulletin*, 82 [3], p. 33-38 (2003).
68. H. Shin, C-S. Kim and S-N Chang “Mullitization from a multicomponent oxide system in the temperature range 1200-1500°C”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [5], p. 1237-1240 (2000).
69. A. Souto, F. Guitian and S. de Aza “Purification of mullite by reduction and volatilization of impurities”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [10], p. 2660-2664 (1999).
70. M.A. Camerucci, G. Urretavizcaya, M.S. Castro and A.L. Cavalieri “Electrical properties and thermal expansion of cordierite and cordierite-mullite materials”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21, p. 2917-2923 (2001).
71. H.-J. Kleebe, F. Siegelin, T. Straubinger and G. Ziegler “Conversion of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  powder mixtures to 3:2 mullite following the stable or metastable phase diagram”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21, p. 2521-2533 (2001).
72. S.A.T. Redfern “The kinetics of dehydroxylation of kaolinite”, *Clay Minerals*, 22, p. 447-456 (1987).
73. S.P. Chaudhuri “Mullite in hard porcelain”, *Reprint from the Transactions of the Indian Ceramic Society*, Vol. XXXII, [6], p.135-39 (1973).
74. C.Y. Chen and W.H. Tuan “The processing of kaolin powder compact”, *Ceramics International*, 27, p. 795-800 (2001).



- 
75. W.E. Lee and Y. Iqbal "Influence of mixing on mullite formation in porcelain", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21, p. 2583-2586 (2001).
  76. C.Y. Chen, C.S. Lan and W.H. Tuan "Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts", *Ceramics International*, 26, p. 715-720 (2000).
  77. S. Lee, Y.J. Kim and H. Moon "Phase transformation sequence from kaolinite to mullite investigated by an energy-filtering transmission electron microscope", *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [10], p. 2841-2848 (1999).
  78. C.J. McConville, W.E. Lee and J.H. Sharp "Microstructural evolution in fired kaolinite", *British Ceramic Transactions*, Vol. 97 [4], p. 162-168 (1998).
  79. D.B. Lucas "Development of ceramic bodies maturing at low temperatures", Ph. M. Dissertation, North Staffordshire Polytechnic, Stoke-on-Trent, (1977).
  80. Y. Iqbal and W.E. Lee "Microstructural evolution in triaxial porcelain", *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [12], p. 3121-3127 (2000).
  81. M. Schmücker, B. Hildmann and H. Scheider "Mechanism of 2/1- to 3/2-mullite transformation at 1650°C", *American Mineralogist*, 87, p. 1190-1193 (2002).
  82. Z. Xiao and B.S. Mitchell "Mullite decomposition kinetics and melt stabilization in the temperature range 1900-2000°C", *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [4], p. 761-767 (2000).
  83. C. Baudín and M.P. Villar "Influence of thermal aging on microstructural development of mullite containing alkalis", *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 [10], p. 2741-2745 (1998).
  84. M.D. Sacks, K. Wang, G.W. Scheiffele and N. Bozkurt "Effect of composition on mullitization behavior of  $\alpha$ -alumina/silica microcomposite powders", *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 [3], p. 663-672 (1997).
  85. "Mullite and mullite ceramics", H. Schneider, K. Okada and J. Pask, John Wiley & Sons Ltd, Chichester (1994).
  86. D.M. Dabbs, N. Yao and I.A. Aksay "Nanocomposite mullite/mullite powders by spray pyrolysis", *J. of Nanoparticles Research*, 1, p. 127-130 (1999).
  87. S. Krishnan, J.R.K. Weber, S. Ansell, A.D. Hixson and P.C. Nordine "Structure of liquid  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  (3:2 mullite)", *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [11], p. 2777-2780 (2000).
  88. K.J.D. MacKenzie "The effects of impurities on the formation of mullite from kaolinite-type minerals, I. The effect of exchangeable cations", *Transactions of the British Ceramic Society*, 68 [3], p. 97-109 (1969).
  89. M. Tecilazic-Stevanovic, T. Janackovic and L.J. Kostic-Gvozdenovic "The effect of forming methods on the mullitization process", *Proc. of the 3rd CIMTEC*, p. 339-343, May 27-31, Rimini (1976).
  90. Y-F Chen, M-C Wang and M-H Hon "Transformation kinetics for mullite in kaolin- $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramics", *J. Mater. Res*, 18 [6], p. 1355-1362 (2003).
  91. O. Castelein, B. Soulestin, J.P. Bonnet and P. Blanchart "The influence of heating rate on the thermal behaviour and mullite formation from kaolin raw material", *Ceramics International*, 27, p. 517-522 (2001).
  92. S.P. Chaudhuri "Electrical resistance of mullite porcelain and its probable use as temperature sensor", *Interceram*, 50 [2], p. 98-101 (2001).

93. "Mullite and mullite matrix composites", *Ceramic Transactions*, Ed. Am. Ceram. Soc., USA (1990).
94. V. Viswabaskaran, F.D. Gnanam and M. Balasubramanian "Mullitisation behaviour of calcined clay-alumina mixtures", *Ceramics International*, 29, p. 561-571 (2003).
95. T. Edadzadeh and W.E. Lee "Processing-microstructure-property relations in mullite-cordierite composites", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18, p. 837-848 (1998).
96. S.P. Chaudhuri and P. Sarkar "Dielectric behaviour of porcelain in relation to constitution", *Ceramics International*, 26, p. 865-875 (2000).
97. S.P. Chaudhuri, S.K. Patra and A.K. Chakraborty "Electrical resistivity of transition metal ion doped mullite", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19, p. 2941-2950 (1999).
98. D. U. Tulyaganov, J.L. Cuevas and J.M. Nonell "Whiteware bodies with low deformation characteristics", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 80 [1], p. 65-68 (2001).
99. C. Aksel "The effect of mullite on the mechanical properties and thermal shock behaviour of alumina-mullite refractory materials", *Ceramics International*, 29, p. 183-188 (2003).
100. G.Y. Onoda "Mechanism of plasticity in clay-water systems", Science of Whitewares, Published by the *American Ceramic Society*, p. 79-87, USA, (1996).
101. S.B. Cannon and A.M. Wynn "A new method for establishing the upper and lower limits of clay plastic behaviour", *Interceram*, Vol. 48, N°1, p. 9-15 (1999).
102. J.J. Benbow, T.A. Lawson, E.W. Oxley and J. Bridgwater "Prediction of paste extrusion pressure", *Ceramic Bulletin*, Vol.68, N° 10, p. 1821-1824 (1989).
103. J.F. Wight Jr. and J.S. Reed "Polymer-plasticized ceramic extrusion, Part 1", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 80 [4], p. 31-35 (2001).
104. J.J. Benbow, S.H. Jazayeri and J. Bridgwater "The flow of pastes through dies of complicated geometry", *Powder Technology*, 65, p. 393-401 (1991).
105. J.J. Benbow, E.W. Oxley and J. Bridgwater "The extrusion mechanics of pastes - the influence of pastes formulation on extrusion parameters", *Chemical Engineering Science*, Vol.42, N° 9, p. 2151-2162 (1987).
106. R.N. Das, C.D. Madhusoodana and K. Okada "Rheological studies on cordierite honeycomb extrusion", *J. of Eur. Ceram. Soc.*, 22, p. 2893-2900 (2002).
107. J. Graczyk and W. Gleißle "Characterization of the extrusion properties and the shaping of ceramic catalysts", *Proc. of Third Euro-Ceramics*, ed. Faenza Editrice Ibérica S.L., Vol. 1, p. 449-454, Spain (1993).
108. J. Graczyk and W. Gleissle "Rheology and extrudability of alumina paste for catalysts", *Industrial Ceramics*, Vol. 16 [3], p. 199-203 (1996).
109. C. Kaya, E.G. Butler and M.H. Lewis "Co-extrusion of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  bi-phase high temperature ceramics with fine scale aligned microstructures", *J. of Eur. Ceram. Soc.*, 23, p. 935-942 (2003).
110. Z. Liang and S. Blackburn "Co-extrusion of multilayered tubes", *British Ceram. Proc.*, 58, p. 113-124 (1998).

- 
111. Z. Liang and S. Blackburn “Design and characterisation of a co-extruder to produce trilayer ceramic tubes semi-continuously”, *J. of Eur. Ceram. Soc.*, 21, p. 883-892 (2001).
  112. Y. Du, N.M. Sammes e G.A. Tompsett “Optimisation parameters for the extrusion of thin YSZ tubes for SOFC electrolytes”, *Jor. Eur. Ceram. Soc.*, 20, p. 959-965 (2000).
  113. D.B. Price and J.S. Reed “Boundary conditions in electrical porcelain extrusion”, *Am. Cer. Soc. Bulletin*, Vol.62 [12], p. 1348-1350 (1983).
  114. S. Blackburn and T.A. Lawson “Mullite-alumina composites by extrusion”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 [4], p. 953-957 (1992).
  115. J.F. Wight Jr and J.S. Reed “Nonaqueous aluminum nitride extrusion: I, die-entry flow behavior”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 [7], p. 1681-1688 (2002).
  116. J.F. Wight Jr and J.S. Reed “Nonaqueous aluminum nitride extrusion: II, die-land flow tribology”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 [7], p. 1689-1694 (2002).
  117. H. Böhm and S. Blackburn “Agglomerate breakdown in fine alumina powder by multiple extrusion”, *Journal of Materials Science*, 29, p. 5779-5786 (1994).
  118. J. Zheng, J.S. Reed and S.K. Verma “Ceramic extrusion with PEG”, *Am. Ceram. Soc. Bulletin*, 73 [12], p. 61-66 (1994).
  119. W. M. Carty and C. Lee “The characterization of plasticity”, *Science of Whitewares*, Published by the *American Ceramic Society*, p. 89-101, USA, (1996).
  120. J.E. Schuetz “Methycellulose polymers as binders for extrusion of ceramics”, *Am. Ceram. Soc. Bulletin*, 65 [12], p. 1556-1559 (1986).
  121. C.H. Schilling, R.A. Bellman R.M. Smith and H. Goel “Plasticizing aqueous suspensions of concentrated alumina with maltodextrin sugar”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [1], p. 57-66 (1999).
  122. Y. Chen, A. Burbidge and J. Bridgwater “Effect of carbohydrate on the rheological parameters of paste extrusion”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 [7], p. 1841-1850 (1997).
  123. A. Ovenston and J.J Benbow “Effects of die geometry on the extrusion of clay-like material”, *Trans. of the British Ceram. Soc.*, Vol. 67 [11], p. 543-567 (1968).
  124. A.S. Burbidge and J. Bridgwater “Production of ceramics by extrusion: design of single screw extrusion equipment”, *Proc. of 2nd Conference of European Ceramic Society*, Vol 1, p. 379-383, Augsburg, September (1991).
  125. J.J. Benbow “The dependence of output rate on die shape during catalyst extrusion”, *Chemical Engineering Science*, Vol.26, p. 1467-1473 (1971).
  126. J.J. Benbow, S.H. Jazayeri and J. Bridgwater “Prediction of extrusion of ceramic pastes through conical dies”, *Proc. of 2nd Conference of European Ceramic Society*, Vol 1, p. 373-377, Augsburg, September (1991).
  127. W. Hoffmann, H. Berger e D-F-Kluftern, “Rheology of a heavy clay extrusion body”, *Ziegelindustrie International*, [4], p. 27-34 (2001).
  128. R.E. Carter “Capillary extrusion rheometry in ceramics-processing technology”, *Am. Cer. Soc. Bulletin*, Vol.80 [6], p. 23-26 (2001).

129. M. Chapman and S. Blackburn “Design of extruded catalysts”, *Proc. of 2nd Conference of European Ceramic Society*, Vol 1, p. 385-389, Augsburg, September (1991).
130. J. Zheng, W.B. Carlson and J.S. Reed “Flow mechanics on extrusion through a square-entry die”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 [11], p. 13011-13016 (1992).
131. S. Chou, K. Sydow, P.J. Martin, J. Bridgwater and D.I. Wilson “Stress relaxation in the extrusion of pastes”, *J. of Eur. Ceram. Soc.*, 23, p. 637-646 (2003).
132. Y.Y. Li, S.P. Perera, B.D. Crittenden and J. Bridgwater “The effect of the binder on the manufacture of a 5A zeolite monolith”, *Powder Technology*, 116, p. 85-96 (2001).
133. Y.Y. Li and J. Bridgwater “Prediction of extrusion pressure using an artificial neural network”, *Powder Technology*, 108, p. 63-73 (2000).
134. A.S. Burbidge and J. Bridgwater “The single screw extrusion of pastes”, *Chemical Engineering Science*, Vol.50 [16], p. 2531-2543 (1995).
135. D.J. Horrobin and R.M. Nedderman “Die entry pressure drops in paste extrusion”, *Chemical Engineering Science*, Vol.53 [18], p. 3215-3225 (1998).
136. A. Ekonomakou, A. Tsetsekou and C.J. Stournaras “The influence of binder properties on the plasticity and the properties of raw extruded ceramics”, *Proc. of Fifth Euro-Ceramics, ed. Key Engineering Materials*, Part 1, p. 420-423 (1997).
137. X. Huang, A.S. Burbidge, D.R. Oliver and S. Blackburn “Approximate flow analysis of paste forming process for simplified ceramic dome”, *British Ceramic Transactions*, 100 [3], p. 100-105 (2001).
138. S. Blackburn and H. Böhm “A method for calculating the pressure drop in honeycomb dies”, *J. of Eur. Ceram. Soc.*, 17, p. 183-189 (1997).
139. R.J. Huzzard and S. Blackburn “Influence of solids loading on aqueous injection moulding paste”, *British Ceramic Transactions*, 98 [2], p. 49-56 (1999).
140. H. Mills and S. Blackburn “Rheological behaviour of  $\gamma$ -alumina/boehmite pastes”, *Trans Inst. of Chem. Engineers*, 80, Part A, July, p. 464-470 (2002).
141. O. Draper, S. Blackburn, G. Dolman, K. Smalley and A. Griffiths “A comparison of paste rheology and extrudate strength with respect to binder formulation and forming technique”, *J. of Mater. Processing Technology*, 92-93, p. 141-146 (1999).
142. R.D. Wildman, S. Blackburn, D.M. Benton, P.A. McNeil and D.J. Parker “Investigation of paste flow using positron emission particle tracking”, *Powder Technology*, 103, p. 220-229 (1999).
143. R.D. Wildman and S. Blackburn “Breakdown of agglomerates in ideal pastes during extrusion”, *J. of Materials Science*, 33, p. 5119-5124 (1998).
144. O. Draper, S. Blackburn, G. Dolman, K. Smalley and A. Griffiths “The comparison of paste rheology and extrudate strength with respect to binder formulation and forming technique”, *Advances in Materials and Processing Technologies'97*, p. 228-233 (1997).
145. S. Blackburn and H. Böhm “Silicon carbide fiber-reinforced alumina extrusion”, *J. Mater. Res.*, 10 [10], p. 2481-2487 (1995).

- 
146. S. Blackburn, A.S. Burbidge and H. Mills “A critical assessment of the Benbow approach to describing the extrusion of highly concentrated particulate suspensions and pastes”, *XIIIth International Congress on Rheology*, p. 4/139-4/141, Cambridge, UK (2000).
  147. Blackburn and H. Böhm “The influence of powder packing on paste extrusion behaviour”, *Trans Inst. of Chem. Engineers*, 71, Part A, May, p. 250-256 (1993).
  148. S. Blackburn, H. Mills and N. El-Bakhabkhi “Extrusion of pastes containing platelike particles”, *British Ceramic Transactions*, 97 [5], p. 205-213 (1998).
  149. N. El-Bakhabkhi and S. Blackburn “The influence of plate-like particles on the rheology and mechanical properties of particulate pastes”, *The 1995 Icheme Research Event / First European Conference*, p. 859-861 (1995).
  150. “Principles of ceramics processing”, J.S. Reed, 2<sup>a</sup> ed., John Wiley & Sons, New York (1995).
  151. J.F. Wight Jr. and J.S. Reed “Polymer-plasticized ceramic extrusion, Part 2”, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 80 [6], p. 73-76 (2001).
  152. J.J. Benbow, S.H. Jazayeri and J. Bridgwater “Ceramic extrusion mechanics: the effects of paste formulation and liquid phase rheology on die-flow resistance”, *Ceramic Transactions*, 1, p. 624-634 (1988).
  153. J.J. Benbow, S. Blackburn and H. Mills “The effects of liquid-phase rheology on the extrusion behaviour of paste”, *J. of Mat. Science*, 33, p. 5827-5833 (1998).
  154. A.U. Khan, B.J. Briscoe and P.F. Luckham “Evaluation of slip in capillary extrusion of ceramic pastes”, *J. of Eur. Ceram. Soc.*, 21, p. 483-491 (2001).
  155. J. Graczyk, W. Gleißle and A. Roth “The extrusion properties of ceramic bodies for catalysts”, *Proc. of 2nd Conference of European Ceramic Society*, Vol 1, p. 391-395, Augsburg, September (1991).
  156. R.J. Huzzard and S. Blackburn “Slip flow in concentrated alumina suspensions”, *Powder Technology*, 97, p. 118-123 (1998).
  157. P. Händle and D-Mühlacker “Numerically optimized extrusion auxiliaries - Use of flow simulation for the optimization and design and layout of extrusion auxiliaries, Part 1”, *Ziegelindustrie International*, [1-2], p. 31- 36 (2001).
  158. P. Händle and D-Mühlacker “Numerically optimized extrusion auxiliaries - Use of flow simulation for the optimization and design and layout of extrusion auxiliaries, Part 2”, *Ziegelindustrie International*, [3], p. 21- 25 (2001).
  159. A. Engländer, A. Burbidge and S. Blackburn “A preliminary evaluation of single screw paste extrusion”, *Trans Inst. of Chem. Engineers*, 78, Part A, July, p. 790-794 (2000).
  160. A.J. Botten, A.S. Burbidge and S. Blackburn “A model to predict the pressure development in single screw extrusion”, *J. of Mater. Processing Technology*, 135, p. 284-290 (2003).
  161. X.L. Kevin Wu and T.T. Donato, “Extrusion binders for alumina and other non-clay ceramics”, *Rohm and Haas Company*, Informação técnica (1996).

162. X.L. Kevin Wu and T.T. Donato, “Binders for flexible ceramic sheet extrusion”, *Rohm and Haas Company*, Informação técnica (1997).
163. “Possibilities of adjusting the plasticity by using the various action principles of additives”, *Zschimmer & Schwarz Chemische Fabriken*, Special Information N°4, (1998).
164. Y.-H. Koh, H.-W. Kim and H.-E. Kim “Fabrication of macrochannelled-hydroxyapatite bioceramic by a coextrusion process”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 [10], p. 2578-2580 (2002).
165. H. Mills and S. Blackburn “Zirconia toughened aluminas by hydro-thermal processing”, *J. of Eur. Ceram. Soc.*, 20, p. 1085-1090 (2000).

## 2. Realização experimental

### 2.1. Preparação das pastas

As matérias primas usadas neste trabalho foram: caulino da região de Barqueiros (Mibal-B), argila plástica de Leiria (BM-8, Mário Moderno), diatomite de Óbidos (Sociedade Anglo-Portuguesa de Diatomites), talco francês (Luzenac) e lama de anodização proveniente da ETAR de uma empresa de fabrico de perfis de alumínio de Aveiro (Extrusal S.A.). À excepção da lama de anodização, todas as restantes matérias primas foram utilizadas nas condições de recepção.

A lama de anodização usada na formulação de diferentes pastas, recebida com cerca de 85 % de humidade, foi utilizada húmida, após secagem a 110°C (24 horas) e ainda depois de calcinada em forno a gás (1400°C, durante 2 horas). A composição de cada uma das pastas usadas neste trabalho encontra-se na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Composições das pastas cerâmicas estudadas (% ponderal).

Composição	Lama anodização	Caulino Mibal-B	Areia Mibal	Argila plástica	Diatomite <sup>(4)</sup>	Talco Luzenac
25LA	25 <sup>(1)</sup>	-	-	-	32	43
25LA-a	25 <sup>(1)</sup>	-	32	-	-	43
42LA	42 <sup>(1)</sup>	15	-	15	28	-
79,5LA	79,5 <sup>(2)</sup>	-	-	-	20,5	-
100LA	100 <sup>(3)</sup>	-	-	-	-	-

<sup>(1)</sup>Calcinada a 1400°C/2h; <sup>(2)</sup>seca a 110°C/24h; <sup>(3)</sup>mistura 50:50 % de húmida e calcinada;

<sup>(4)</sup>calcinada a 600°C pelo fabricante.

Todas as composições foram moídas em moinhos de bolas durante 15 horas. Nas barbotinas destinadas às pastas para prensagem a seco ou extrusão, usaram-se teores de sólidos compreendidos entre 30-35 % (ponderal) e sem adição de qualquer tipo de desfloculante. Relativamente às barbotinas destinadas ao enchimento utilizaram-se teores de 45-65 % em sólidos (% ponderal) e quantidades adequadas de desfloculante (Dolapix PC 67, Zschimmer & Schwarz).

Após moagem, a barbotina de enchimento foi agitada lentamente, para desarejamento e estabilização da temperatura, enquanto as suspensões destinadas à prensagem e extrusão

foram parcialmente desumidificadas em moldes de gesso (até teores de humidade na ordem de 35 %). Para a prensagem a seco as pastas foram ainda desumidificadas em estufa (110°C - 24h).

## **2.2. Determinação da plasticidade (curvas tensão/deformação)**

A avaliação do grau de plasticidade de diferentes pastas foi efectuada através de ensaios de deformação plástica por compressão. Para além das formulações base deste trabalho, aditivadas ou não com diferentes teores de plastificantes e lubrificante, usaram-se, para comparação, quatro pastas industriais típicas (porcelana, grés, faiança e terracota). A obtenção de curvas tensão/deformação para cada composição permitiu caracterizar plasticamente as pastas e perspectivar o seu comportamento aquando da extrusão de tubos ocos.

Os ensaios de tensão/deformação foram realizados por compressão uniaxial (Lloyd Instruments LR 30K) a partir de provetes cilíndricos com 3,3 cm de diâmetro e cerca de 4,3 cm de comprimento, moldados num molde metálico apropriado e a partir de provetes maciços provenientes da extrusora de dupla hélice com vácuo. Os ensaios de compressão, realizados em três diferentes provetes por cada tipo de pasta, foram efectuados a uma velocidade de 2,0 mm/min e até uma deformação máxima de cerca de 70% ou até se atingir o limite máximo da célula de carga (500N). A Figura 2.1 exemplifica precisamente o início de um ensaio (A) e o aspecto do provete no final desse mesmo ensaio (B).



(A)



(B)

Figura 2.1 - Ensaio de tensão/deformação. (A) no início e (B) no final do ensaio.



Nas composições testadas foram introduzidos diferentes teores de aditivos da Zschimmer & Schwarz, nomeadamente, dois plastificantes, um à base de polissacarídeos (Zusoplast PS1) e um celulósico (Zusoplast C28), e um lubrificante à base de hidrocarbonetos (Zusoplast O59), com o fim de conferir suficiente plasticidade para a extrusão.

Todos os resultados relativos ao comportamento plástico das diversas amostras testadas (curvas tensão/deformação) foram obtidos considerando que o volume da amostra se mantém constante, ou seja, à medida que as áreas das bases do provete aumentam, a altura diminui proporcionalmente. Esta aproximação torna-se mais grosseira na parte final do ensaio, quando surgem fendas na parede lateral da amostra (Figura 2.1-B).

De um modo geral, nas curvas tensão/deformação é possível distinguir três diferentes zonas, Figura 2.2. A primeira (entre 0 e A), com subida rápida da tensão para pequenos valores de deformação, é habitualmente conhecida por *zona de deformação elástica* e onde a tensão no ponto A se denomina por *tensão de cedência* (tensão mínima para haver deformação), a segunda zona caracteriza-se por apresentar valores elevados de deformação sem alteração significativa do valor da tensão aplicada, *zona de deformação plástica* (entre A e B), finalmente surge uma terceira zona, a partir do ponto B, que define a *ruptura estrutural da pasta* (com a presença de fissuras laterais no provete, Figura 2.1-B).

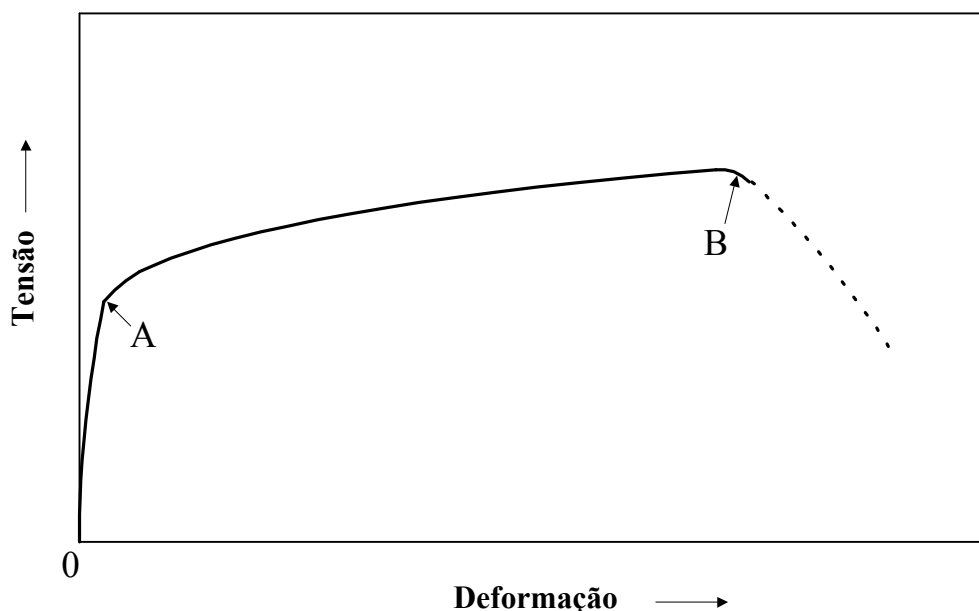


Figura 2.2 - Curva tensão/deformação típica de uma pasta cerâmica<sup>1</sup>.

## 2.3. Conformação

### 2.3.1. Prensagem

As amostras prensadas foram obtidas através de uma prensa hidráulica unidireccional, em diferentes moldes de aço revestidos a metal duro (amostras cilíndricas com 25 mm de diâmetro e paralelepípedicas 61,5X19,9 mm) a uma pressão aproximada de 32 MPa e a partir de pós com uma granulometria  $\leq 90 \mu\text{m}$ .

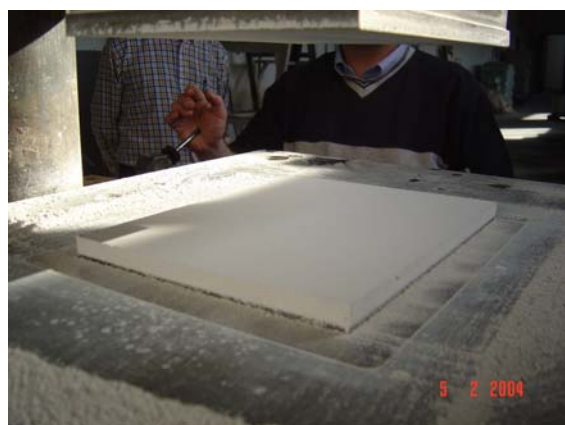
Para a realização dos ensaios de *flexão a quente* foram prensadas placas com cerca de 240x180x8 mm, numa prensa industrial (RC2 ESPANHA, S.A., La Guardia) Figura 2.3, a uma pressão de prensagem aproximada de 16 MPa e a partir de granulados com uma humidade entre 4-6 %.



(A)



(B)



(C)



(D)

Figura 2.3 - Prensagem industrial de placas (RC2 – Lomba). (A) alimentação manual do molde, (B) molde pronto para prensagem, (C) desmoldagem da placa já prensada, (D) conjunto de placas prensadas de diferentes composições.

### 2.3.2. Enchimento

O efeito da quantidade de desfloculante na fluidez das suspensões foi avaliado, através de curvas de fluxo (tensão de corte em função da velocidade de corte) e posteriormente através da representação da viscosidade em função do teor de desfloculante. Para esse efeito prepararam-se suspensões das três composições com cerca de 45 % de teor em sólidos (% ponderal), sem adição inicial de desfloculante, às quais se foram adicionando pequenas quantidades de Dolapix PC 67. As curvas foram obtidas por intermédio de um reómetro rotacional (Carri-Med 500 CSL, UK), com uma configuração de cone e prato (2° e 4 cm diâmetro) e numa gama de velocidades de corte de 0,5-1200 s<sup>-1</sup>. A viscosidade plástica das suspensões foi depois determinada através do declive das curvas de fluxo entre 200-1000 s<sup>-1</sup>.

### 2.3.3. Extrusão

Os primeiros ensaios de extrudibilidade foram realizados numa extrusora de êmbolo, de funcionamento muito simples (esquemáticamente apresentada na Figura 2.4) e posteriormente montada num equipamento de ensaios mecânicos, Figura 2.5-A, com registo contínuo da pressão na entrada da fieira (Figura 2.5-B). Depois de devidamente ajustado, o programa de aquisição de dados existente permitiu obter o registo contínuo da *força exercida no êmbolo* (em N) e do *deslocamento* sofrido pelo êmbolo (em mm). As velocidades de deslocamento do êmbolo usadas foram: 1, 2, 5, 10, 20, 30, 60, 100 e 200 mm/min.

A Figura 2.6 mostra o registo de um conjunto de curvas (*deslocamento do êmbolo* em função da *força*) obtido no ensaio de extrudibilidade de uma pasta, através de uma dada fieira. Os ensaios foram realizados sempre por ordem crescente de velocidade de descida do êmbolo e, conseqüentemente, no sentido de um aumento da pressão total de extrusão (para cada velocidade o ensaio terminou quando se verificava a estabilização da pressão de extrusão). Como se pode verificar, sempre que uma nova carga de pasta é introduzida na câmara de extrusão, o sistema retoma o valor de zero em termos de força aplicada.

Todos os valores de pressão de extrusão, usados em cálculos posteriores, foram obtidos através da média dos valores registados na zona de força estável.

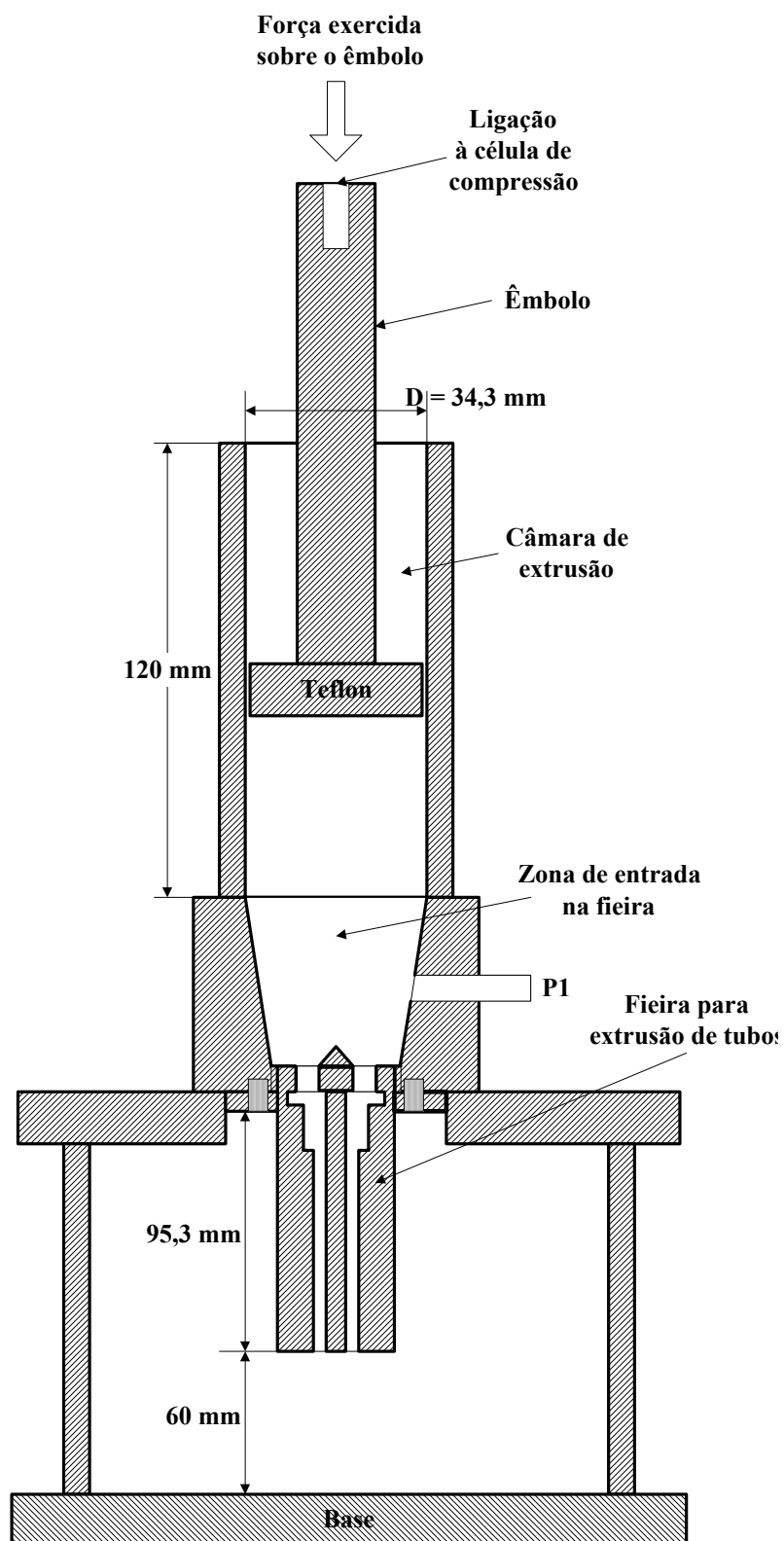


Figura 2.4 - Representação esquemática da extrusora de êmbolo usada nos estudos de extrudibilidade das pastas.

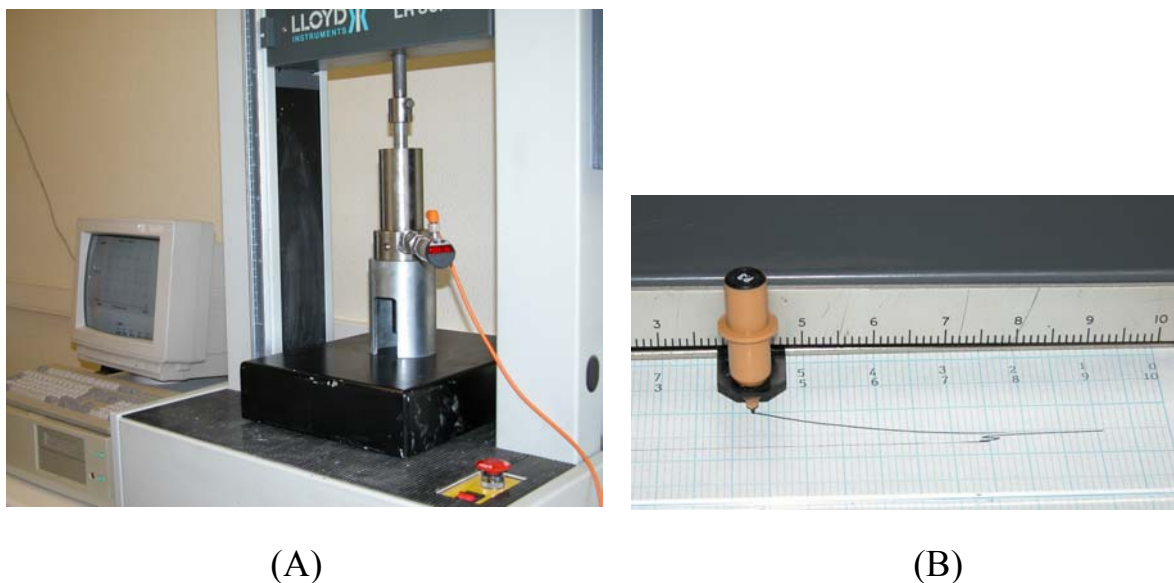


Figura 2.5 - Vista geral da montagem usada para a extrusão de êmbolo (A) e pormenor do registo da pressão  $P_1$  (B).

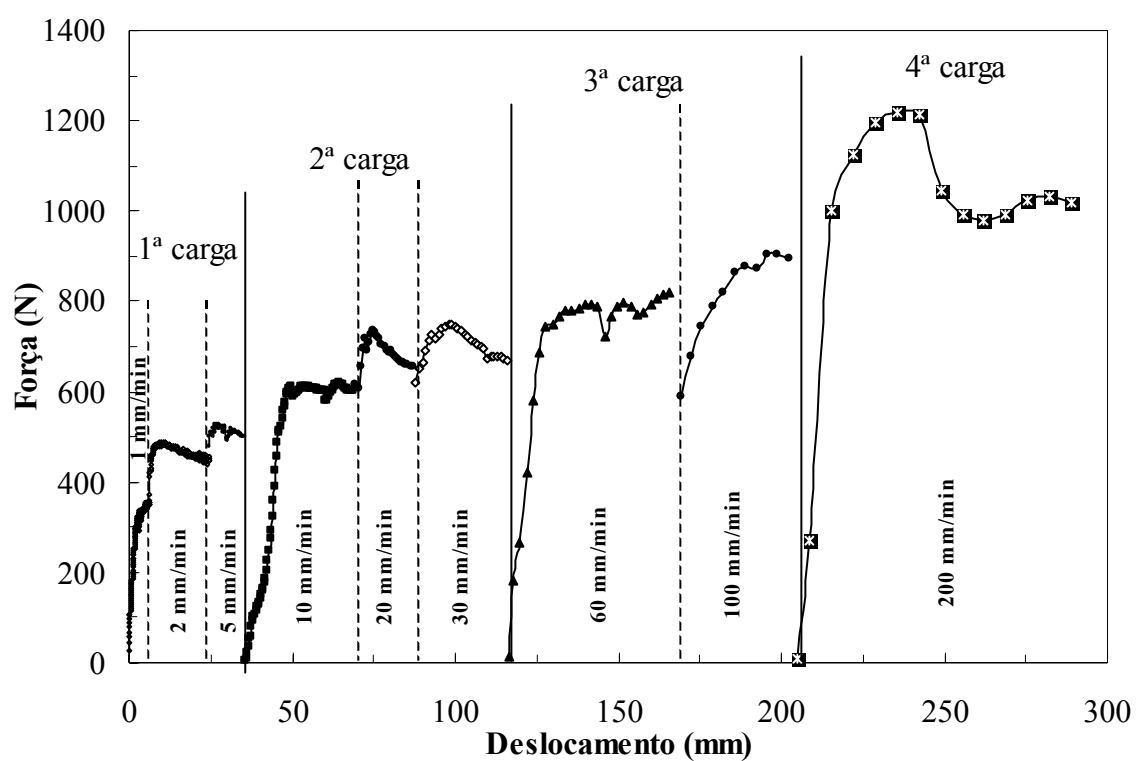


Figura 2.6 - Conjunto de curvas de extrudibilidade obtido na extrusora da Figura 2.4, para diferentes velocidades de êmbolo.

Os ensaios de extrusão de tubos em simulação industrial decorreram numa extrusora de tripla hélice, com vácuo (Netzsch, modelo 250.05), como as fotografias da Figura 2.7 ilustram. As velocidades de rotação nas hélices de alimentação variaram entre 62-120 rpm, originando diferentes velocidades de extrusão (determinadas à saída da fieira através da média de três avaliações). A detecção e registo da variação da pressão na zona de entrada da fieira foram efectuados pela montagem usada na extrusora de êmbolo (Figura 2.5-B).

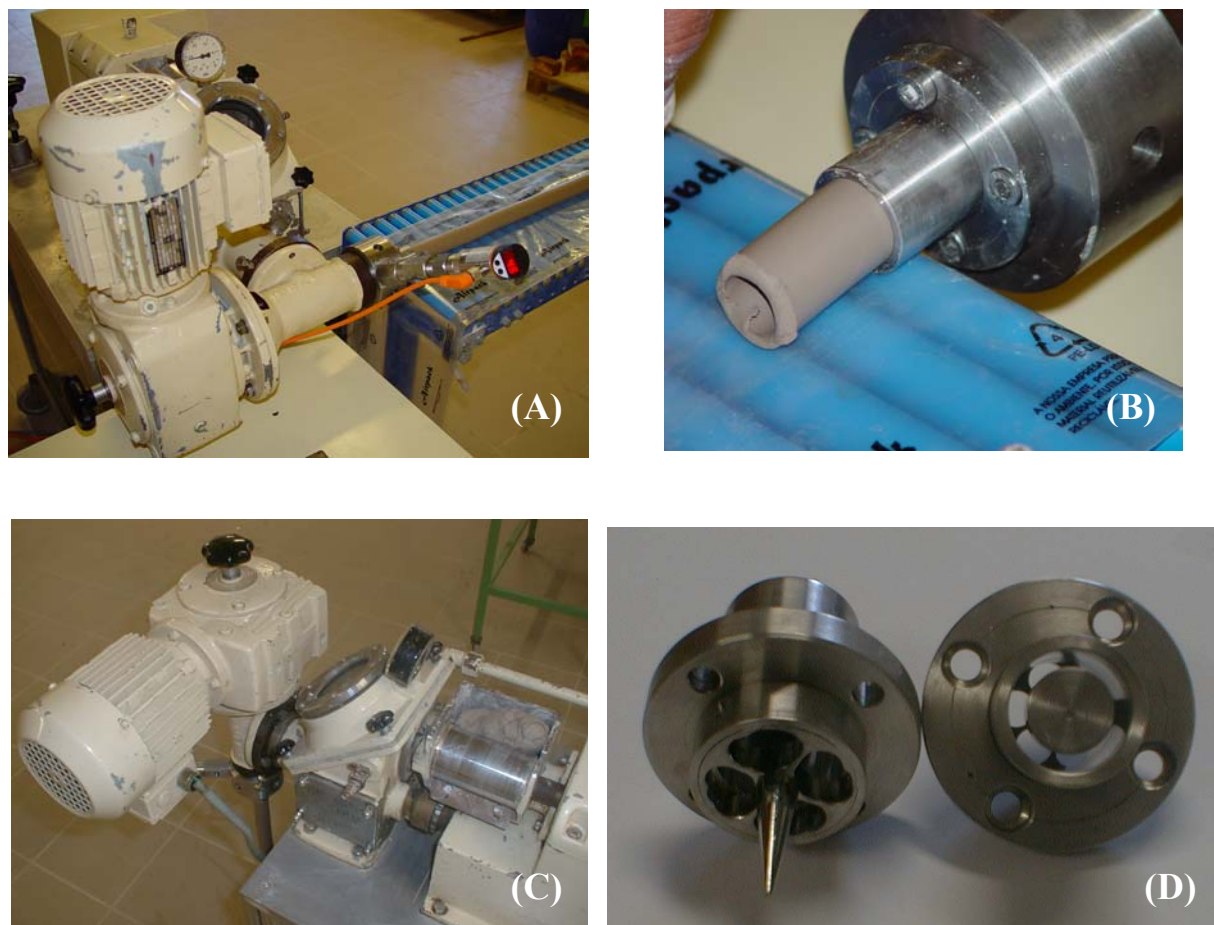


Figura 2.7 - Fotografias da extrusão de tubos com tripla hélice e com vácuo. (A) extrusão horizontal, (B) pormenor à saída do extrudido, (C) extrusão vertical, (D) duas fieiras usadas na extrusão de tubos.

## 2.4. Resistência à flexão a quente

A flexão a quente, também conhecida por *refractariedade sob carga*, pode ser definida como a tensão máxima que um dado material cerâmico suporta a temperatura elevada, quando sujeito a uma força. A deformação sofrida, normalmente expressa em percentagem, é dependente das propriedades microestruturais do cerâmico (forma, tamanho e quantidade

dos cristais, quantidade e viscosidade da fase vítrea e da própria porosidade), da força aplicada e da temperatura de trabalho.

Neste trabalho, a resistência à flexão a quente foi determinada submetendo amostras sinterizadas do material (com dimensões aproximadas de 200x20x5 mm e obtidas por corte das placas prensadas industrialmente) a cargas pré-determinadas (0,5 ou 1,5 MPa) e a duas temperaturas diferentes (1200 e 1280°C, com 2 horas de patamar). A percentagem de deformação (Figuras 2.8 e 2.9) é calculada através da equação:

$$\% \text{ Def.} = \frac{E_1 - E}{E_1} \times 100 \quad (2.1)$$

em que E é a espessura da amostra no início do ensaio e E<sub>1</sub> é a deformação (incluindo a espessura inicial da amostra, Figura 2.8).

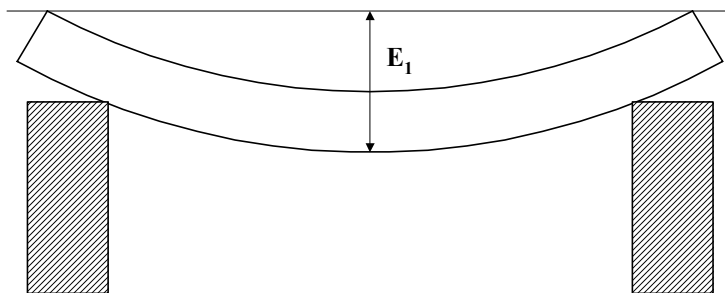


Figura 2.8 - Representação esquemática de um ensaio de resistência à flexão a quente.



Figura 2.9 - Barras paralelepípedicas com carga aplicada de 0,5 MPa, no início do ensaio de flexão a quente.

A escolha das cargas a usar está dependente das exigências de utilização do material a testar e para a maioria dos materiais refractários aluminosos e cordieríticos, produzidos industrialmente, a deformação a 1200°C deverá ser inferior a 10% e a 1280°C nunca superior a 30%<sup>2</sup>.

## 2.5. Espectroscopia de impedância

A resposta global de uma amostra por aplicação de um estímulo eléctrico (uma tensão ou corrente conhecida) resulta de um conjunto de respostas dos diferentes processos microscópicos que ocorrem no interior do material. A espectroscopia de impedância é uma técnica que permite medir as respostas eléctricas dos sistemas em estudo e que individualiza, de uma forma macroscópica, as respostas dos vários processos microscópicos que contribuem para a resposta global do material. Diversos trabalhos demonstraram já ser uma técnica poderosa no estudo de variados sistemas<sup>3,4</sup>.

A impedância é uma grandeza vectorial,  $Z(\omega) = Z' + jZ''$  em que  $j = \sqrt{-1} = \exp\left(j\frac{\pi}{2}\right)$

e onde o número imaginário indica a rotação, em sentido anti-horário, de  $\pi/2$  relativamente ao eixo real (x). Assim sendo, na representação gráfica de  $Z$  (Figura 2.10) a parte imaginária ( $Z''$ ) corresponde ao eixo y, enquanto que a parte real ( $Z'$ ) se encontra em abcissas.

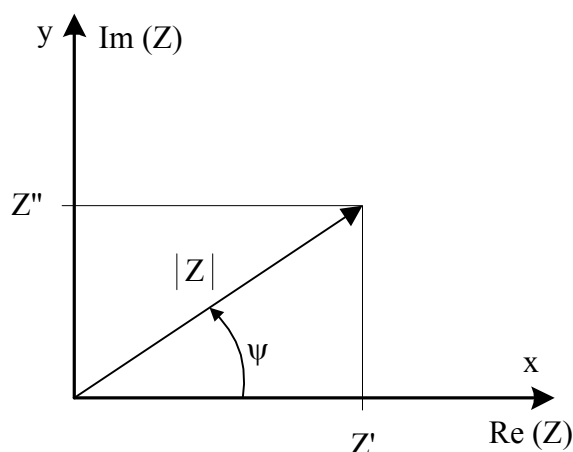


Figura 2.10 - Representação da impedância  $Z$ , em coordenadas rectangulares<sup>3</sup>.

A impedância  $Z(\omega)$  é, então, um vector que pode ser representado em coordenadas rectangulares e onde:



$$\operatorname{Re}(Z) = Z' = |Z| \cos \psi \quad \text{e} \quad \operatorname{Im}(Z) = Z'' = |Z| \sin \psi \quad (2.2)$$

com ângulo de fase  $\psi = \operatorname{tg}^{-1}(Z''/Z')$  e módulo  $|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$ .

Na maioria dos materiais a impedância varia com a frequência da voltagem aplicada em relação com a sua estrutura física e/ou com o processo químico envolvido. Uma grande vantagem da espectroscopia de impedância é a possibilidade de caracterizar as diferenças estruturais do material: *qualitativamente* identificando as fases presentes e *quantitativamente* medindo as propriedades individuais de cada componente. A resposta, quando representada no plano de impedâncias real e imaginária assume geralmente a forma de semicírculos, sendo cada um deles relacionável com um fenómeno distinto<sup>5</sup>.

A cada arco corresponde um tempo de relaxação, que satisfaz a relação  $\omega_p \times \tau_p = 1$ , sendo  $\omega$  a frequência angular,  $\tau$  o tempo de relaxação e o índice  $p$  relaciona-se com o pico do arco. Quando os tempos de relaxação dos vários fenómenos são semelhantes, os arcos sobrepõem-se e surgem dificuldades na interpretação de resultados<sup>4</sup>.

Por outro lado, os tempos de relaxação diminuem com o aumento da temperatura o que pode limitar a utilização da espectroscopia de impedância. A gama de frequências é também limitada pelo comprimento e qualidade dos cabos de medida, podendo dar origem a fenómenos indutivos para as altas frequências e obrigar a correcções adicionais<sup>4,6</sup>.

Em geral, em materiais constituídos por grãos condutores, a componente de altas frequências corresponde às propriedades volúmicas do grão, o arco intermédio às fronteiras de grão resistivas e o arco de baixas frequências ao processo de interface entre o material e o eléctrodo<sup>4</sup>.

A utilização de um *circuito eléctrico equivalente*, baseado num modelo de associação, vulgarmente conhecido por modelo de “camadas de tijolos”, que associa em série as impedâncias relativas à contribuição do grão e das zonas intergranulares (fronteiras de grão) permite relacionar os parâmetros microestruturais com a condutividade do material<sup>3</sup>.

Neste trabalho, as amostras depois de processadas foram ajustadas dimensionalmente e colocadas na montagem laboratorial usada para medição dos espectros de impedância, cujo esquema se representa na Figura 2.11. Os ensaios decorreram entre os 200-1300°C, com cerca de 15 minutos para estabilização da temperatura e com leituras em intervalos de 50°C ou, em alternativa, em leituras automáticas com intervalos de 25°C e uma velocidade de aquecimento de 2°C/minuto.

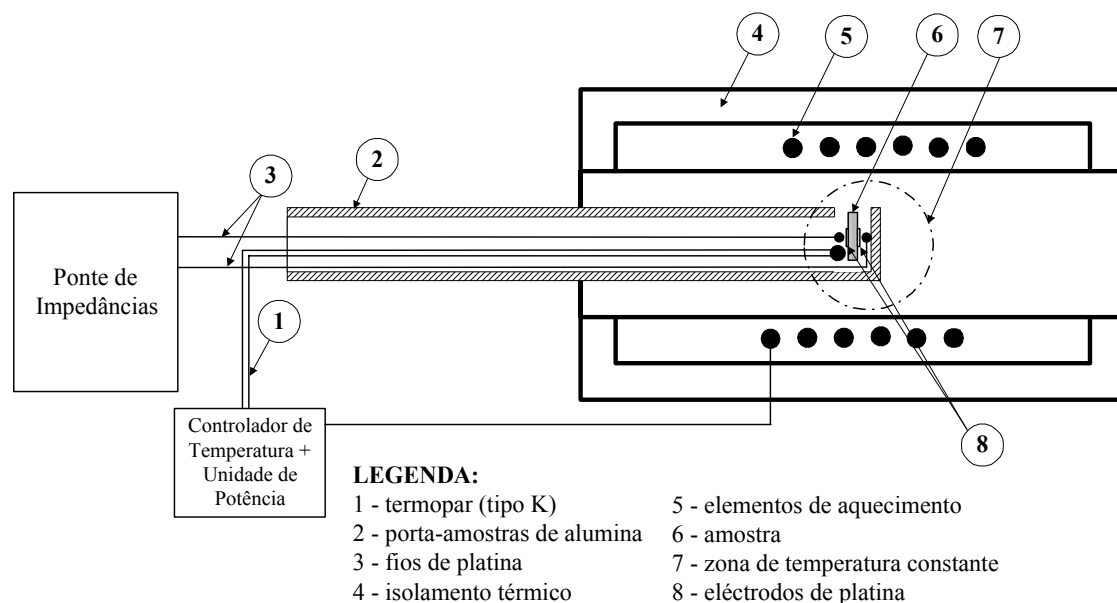


Figura 2.11 - Representação esquemática da montagem usada nos ensaios de espectroscopia de impedância.

Os dois eléctrodos de platina de forma circular estão colocados simetricamente em cada face, de modo a assegurar a existência de linhas de corrente paralelas ao longo da amostra, e encontram-se ligados a uma ponte de impedâncias da Hewlett Packard modelo 4284A. Todos os ensaios decorreram com uma amplitude de sinal de 0,2 V e numa gama de frequências entre 20-10<sup>6</sup> Hz ou entre 100-10<sup>6</sup> Hz, quando as amostras mostraram ser mais resistivas. No ajuste e na interpretação dos espectros experimentais utilizou-se o programa de rotina específico ISA (*"Impedance Spectroscopy Analysis"*)<sup>7</sup>.

## 2.6. Outras técnicas

### • Sinterização

As sinterizações foram efectuadas num forno de Super Kanthal (Termolab) a uma velocidade de aquecimento e arrefecimento de 5°C/min, com vários tempos de patamar e em atmosfera estática. As temperaturas máximas de sinterização usadas situaram-se entre 1250-1650°C.

### • Difracção de raios X

As difracções de raios X (DRX) foram realizadas num difractómetro (Rigaku Denk Co.) usando a linha K $\alpha$  de uma ampola de cobre, monocromatizada com filtro de Ni, para

determinação da composição mineralógica. Estes ensaios foram efectuados sobre amostras em pó, a uma velocidade de  $2^\circ\theta/\text{min}$  e num intervalo de varrimento de  $4\text{-}80^\circ$ .

- **Fluorescência de raios X**

A determinação da composição química da maioria das matérias primas foi efectuada por fluorescência de raios X (FRX), num espectrómetro Philips (modelo X' Unique II). Na preparação da amostra usaram-se cerca de 7 g de material previamente seco, moído e homogeneizado, fazendo-se prensagem uniaxial a frio, para obtenção das pastilhas.

- **Análises dilatométricas**

As curvas dilatométricas de amostras secas e sinterizadas foram obtidas num dilatómetro Netzsch (402 EP) entre  $20\text{-}1380^\circ\text{C}$  e com velocidades de aquecimento de 2 e  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

- **Distribuição granulométrica**

As distribuições granulométricas foram obtidas num granulómetro Micromeritics (modelo SediGraph 5100 V3.2). A dispersão dos pós foi conseguida com a adição de HCl à solução aquosa, para manter um valor de  $\text{pH} \approx 3$ . Para além deste ajuste, nas amostras de lama de anodização não calcinadas, tornou-se necessário o uso de ultra-sons (durante 15 minutos), como forma de garantir adequada dispersão das partículas coloidais.

- **Análises térmicas diferencial e gravimétrica (ATD e TG)**

As análises de ATD/TG foram efectuadas num equipamento Netzsch (STA 409EP). Os ensaios foram efectuados até  $1380^\circ\text{C}$  com velocidades de aquecimento de 5 e  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . A ATD permitiu determinar a localização e o tipo de reacções (endotérmicas e exotérmicas) ocorridas na lama de anodização e nas formulações testadas enquanto que, em simultâneo, a TG avaliou a percentagem de perda de massa dessas amostras.

- **Microscopia electrónica de varrimento e EDS**

Os estudos microestruturais foram ainda complementados com microscopia electrónica de varrimento - MEV (Hitachi, modelo S4100), equipada com análise química local. As amostras sinterizadas foram previamente polidas (máximo até  $1\text{ }\mu\text{m}$ ) e atacadas com HF (4 % em volume) durante 1 a 5 minutos, dependendo da quantidade de fase vítrea presente. A microanálise química foi feita por um espectrómetro de raios X, acoplado ao microscópio electrónico de varrimento, pelo método de dispersão de energia (EDS). O

espectrómetro usa como detector um cristal semi-condutor em silício dopado com lítio, protegido por uma janela de berílio (detector polimérico Quantum). Efectuando a comparação da intensidade das riscas espectrais características da amostra e de um padrão, foi possível determinar a composição elementar da amostra, com recurso a software apropriado.

- **Microscopia óptica**

Sempre que o nível de contraste das amostras sinterizadas o permitiu, os estudos estereológicos foram realizados sobre fotografias obtidas num microscópio óptico Nikon HFX-DX, após ataque ácido (HF 4 % em volume, durante 1 a 5 minutos).

- **Densidade**

A densidade das amostras foi determinada por imersão em mercúrio (método de Arquimedes) que, conjugada com a respectiva densidade verdadeira (método do picnómetro em água), permitiu estimar a percentagem de densidade relativa.

- **Estereologia**

A estereologia quantitativa permitiu obter um conjunto de informações sobre aspectos característicos da microestrutura de uma amostra, com base na análise de fotografias obtidas por MEV ou microscopia óptica, sobre superfícies polidas e atacadas com HF. As informações obtidas (tamanho de grão, percentagens relativas de fases, etc.) foram estimadas em três fotografias diferentes e envolveram a análise de um conjunto de linhas de referência (linhas de teste). O rigor dos parâmetros determinados com esta técnica depende do número de medições efectuadas e da escolha aleatória de posições e orientações das linhas de teste<sup>8</sup>.

- **Módulo de ruptura à flexão**

A resistência mecânica de cada composição foi obtida a partir de 12 amostras cilíndricas secas a 110°C (com dimensões aproximadas de 120 mm de comprimento e 7,4 mm de diâmetro), por flexão em três pontos (Lloyd Instruments LR 30K) e com uma velocidade de deslocação de 5 mm/min. E equação usada para a determinação do módulo de ruptura à flexão (MRF) foi:

$$\text{MRF} = \frac{8 F L_{\text{ap}}}{\pi \text{dm}^3} \quad (2.3)$$

em que F é a força aplicada,  $L_{\text{ap}}$  distância entre apoios e dm o diâmetro médio da amostra na zona de fractura.

## 2.7. Referências

1. F.H. Norton “Fine ceramics: technology and applications”, Mc Graw-Hill, New York, (1988).
2. Marcos Lomba, RC2 ESPANHA, S.A., Grupo Imerys, comunicação privada (2004).
3. C.M.S. Rodrigues “Sensores de oxigénio para fornos de fusão de vidro”, Tese de Doutoramento em Ciência e Engenharia dos Materiais, Universidade de Aveiro (1999).
4. J.C.C. Abrantes “Sensores de oxigénio à base de  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3+\delta}$ : Efeitos microestruturais e comportamento transiente” Tese de Doutoramento em Ciência e Engenharia dos Materiais, Universidade de Aveiro (2000).
5. “Electrical Properties of oxide materials”, Ed J.Nowotny and C.C Sorrell, *Trans Tech Publications*, Editors J. Nowotny and C.C. Sorrell, Switzerland (1997).
6. J.C.C. Abrantes, D. Pérez-Coll, P. Núñez and J.R. Frade “On the use of multichannel data acquisition of impedance Spectra”, *Ionics*, 9 [5 e 6], p. 370-374 (2003).
7. J.C.C. Abrantes “ISA – Impedance Spectroscopy Analysis” (2000).
8. E.E. Underwood “Quantitive Stereology”, Addison-Wesley Pub. Co., Georgia (1970).

### 3. Resultados e discussão

#### 3.1. Caracterização das matérias primas e formulação de composições

A composição química das diferentes matérias primas usadas na formulação das quatro pastas testadas ao longo deste trabalho, encontram-se nas Tabelas 3.1 e 3.2.

Tabela 3.1. Composição química das matérias primas determinada por FRX e EDS, no caso da diatomite (% ponderal).

Matéria prima	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	PR
Caulino Mibal-B <sup>(1)</sup>	47,00	0,20	37,10	1,10	0,10	0,15	2,00	0,20	12,15
Argila plástica <sup>(1)</sup>	53,32	0,80	28,71	2,27	0,23	0,11	1,85	0,09	11,88
Talco Luzenac <sup>(1)</sup>	61,20	-	0,20	0,30	1,00	31,10	-	-	6,20
Diatomite <sup>(2)</sup>	92,30	-	1,40	1,80	1,80	-	2,70	-	-

<sup>1</sup>Dados do fornecedor; <sup>2</sup>calcinação a 600°C.

Tabela 3.2 - Evolução da composição química (EDS) da lama de anodização com a temperatura de calcinação – 2 horas (% ponderal).

Temperatura de calcinação (°C)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	MgO	MnO	SO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
1100	89,56	1,54	0,51	0,82	1,81	1,55	0,29	0,02	2,59	0,03
1350	89,80	3,07	0,44	0,63	0,84	1,78	2,27	--	1,15	--
1400	87,16	4,54	0,36	0,72	1,37	5,06	--	--	0,79	--
1600	91,39	2,38	0,42	1,13	2,44	1,92	0,32	0,02	--	0,05

É de realçar a presença de quantidades significativas de sulfato na lama de anodização (expressa em termos de SO<sub>3</sub>) para temperaturas de calcinação relativamente baixas (2,59 % a 1100°C) que poderá originar emissões corrosivas (por reacção com o vapor de água proveniente da decomposição dos argilominerais e consequente formação de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> no interior do forno). Por esse motivo, a maioria das formulações utiliza lama previamente calcinada a 1400°C durante 2 horas.

Os elevados teores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e de SiO<sub>2</sub>, na lama de anodização e na diatomite respectivamente, comprovam as potencialidades destes dois materiais, como componentes cerâmicos.

As análises termogravimétricas da lama aluminosa húmida e seca, Figura 3.1, confirmam a elevada quantidade de água presente na lama à saída da estação de tratamento. Por isso, a perda de massa atinge 80 % até cerca de 200°C, e a secagem a 110°C, durante 24 horas, não é suficiente para desumidificar totalmente a lama. Por outro lado, a curva de ATD evidencia um acentuado pico endotérmico a 130°C, relacionado com a desidroxilação, e uma ligeira inflexão entre 770-860°C, também endotérmica, que se deve à decomposição do sulfato de alumínio, usado como floculante das partículas finas nos tanques de sedimentação ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3$ , que pode ocorrer até 900°C). A inflexão na curva TG-seca indica que a correspondente perda de massa é da ordem dos 3,6 %. Para temperaturas superiores a 1200°C, a evolução das curvas da Figura 3.1 indicia uma nova decomposição, que poderá dever-se ao sulfato de cálcio (Mackenzie<sup>1</sup> indica a ocorrência da seguinte decomposição a 1225°C:  $\text{CaSO}_4 \rightarrow \text{CaO} + \text{SO}_3(\text{g})$ ).

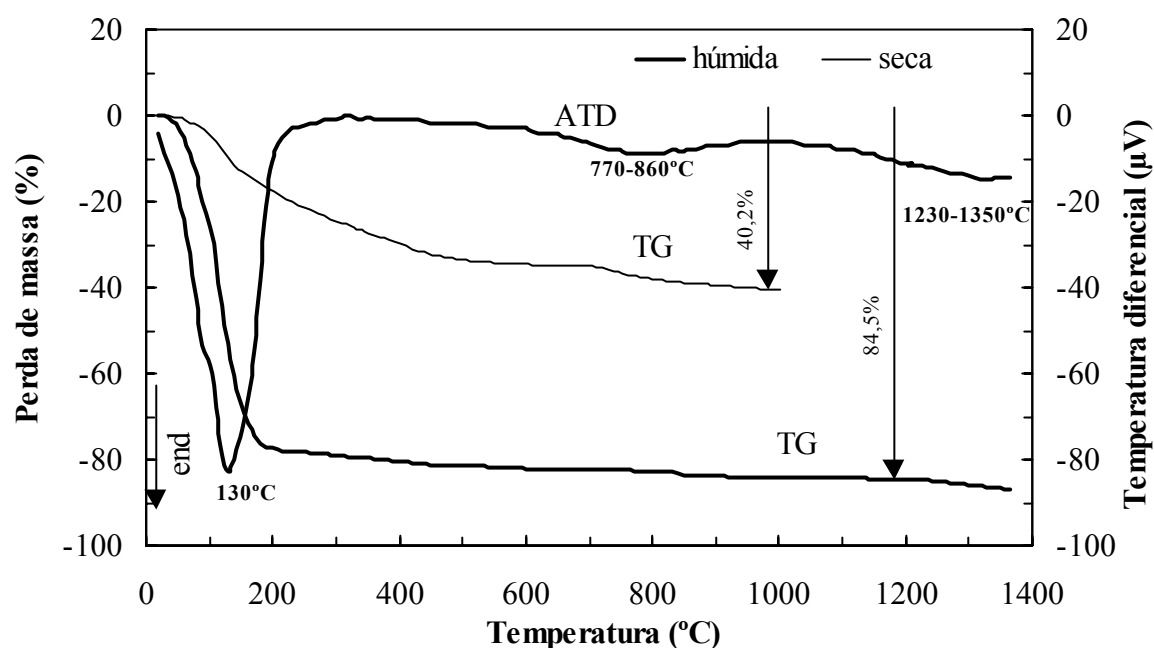


Figura 3.1 - Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) da lama húmida e seca a 110°C.

Mais alguns pormenores sobre as características da lama de anodização podem ser obtidos em trabalhos já publicados<sup>2-4</sup>.

A composição química das pastas contendo lama aluminosa e usadas ao longo deste trabalho (cujas formulações foram anteriormente apresentadas na Tabela 2.1) encontram-se indicadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Composições químicas das pastas, ajustadas aos sistemas  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{MgO}$  (% ponderal). Considerando que  $\text{RO} = \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO}$  e que

$$\text{R}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3.$$

Composição	$\text{R}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	RO	MgO
25LA	24,5	58,5	-	17,0
42LA	50,7	45,0	4,3	-
79,5LA	64,5	30,0	5,5	-
100LA	89,4	4,6	6,0	-

A localização das composições nos respectivos diagramas de equilíbrio, pode ser observada nas Figuras 3.2 e 3.3.

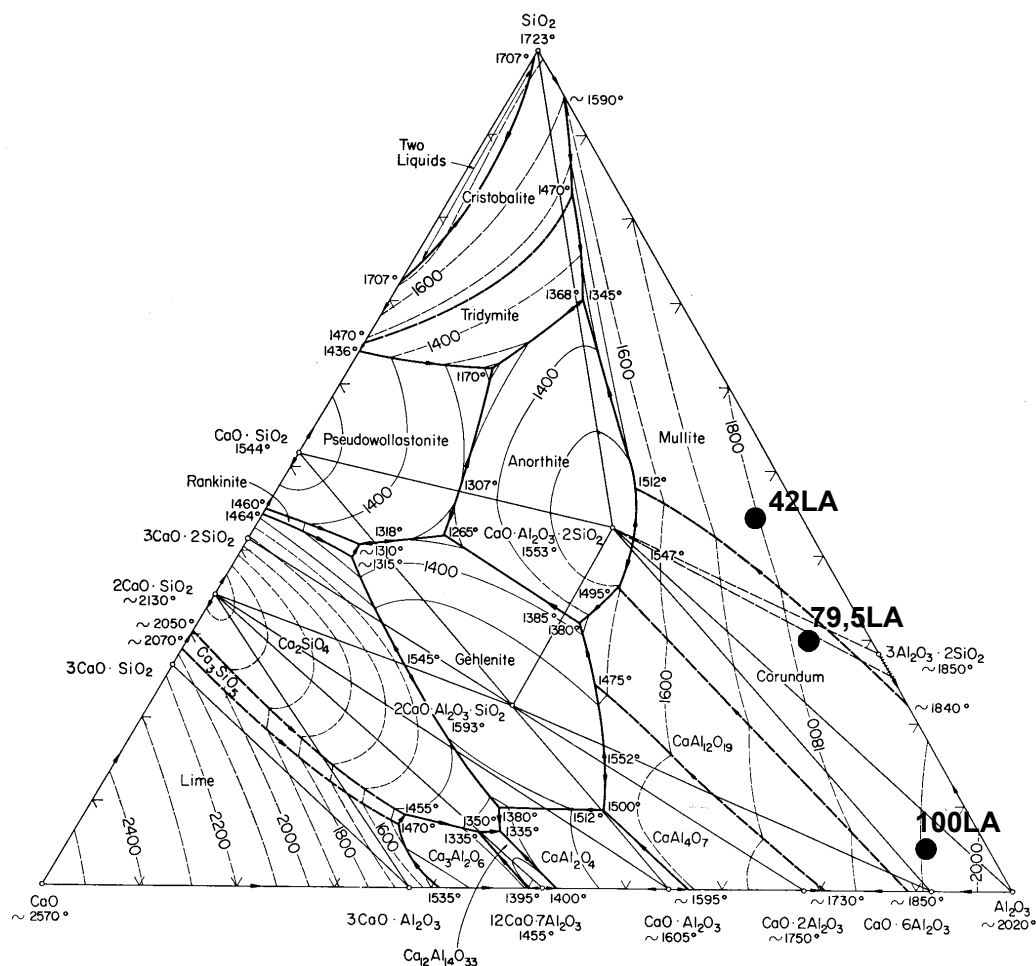


Figura 3.2 - Localização de três composições no diagrama de equilíbrio do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$ .



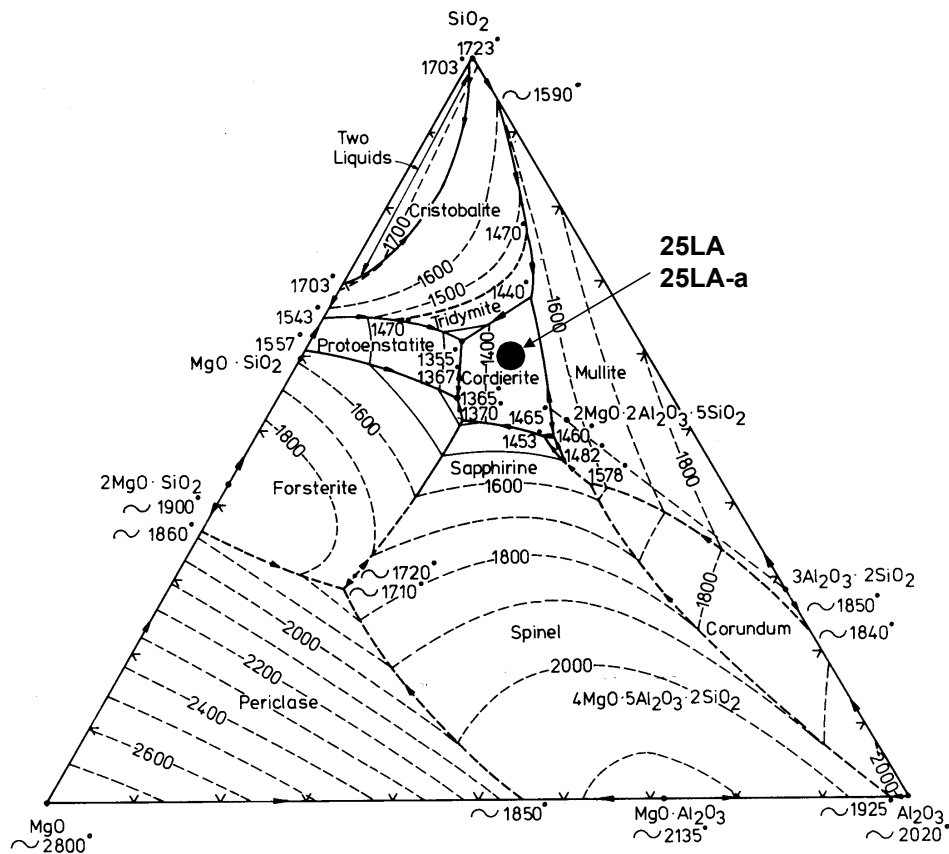


Figura 3.3 - Diagrama de equilíbrio do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ , com a localização das composições 25LA e 25LA-a.

Na selecção das quatro composições, referidas nas Tabelas 2.1 e 3.3, procuraram-se situações que, previsivelmente, originam produtos finais com diferentes potencialidades de aplicação. Foram seleccionadas composições que deverão originar, à partida, a formação de *alumina* (material refractário de excelência), *mulite* (material refractário de aplicação diversa e de formação a temperatura relativamente baixa) e *cordierite* (material refractário muito utilizado em situações de bruscas variações térmicas). A composição 79,5LA localiza-se numa zona de formação conjunta de mulite e alumina, o que potencia o desenvolvimento de propriedades finais interessantes, pela conjugação da presença de grãos arredondados (alumina) com grãos em forma de agulhas (mulite)<sup>5,6</sup>.

A análise granulométrica da lama aluminosa (Figura 3.4) indica a presença de partículas com tamanhos inferiores a 1  $\mu\text{m}$  e cerca de 50 % com um diâmetro esférico equivalente inferior a 0,4  $\mu\text{m}$ , o que evidencia a sua elevada finura.

Inclui-se ainda a composição 25LA-a onde apenas se substituiu diatomite por areia.

Dada a dificuldade prática em atingir o estado de máxima dispersibilidade dos pós em solução, admite-se que as curvas granulométricas apresentadas possam evidenciar a existência de aglomerados e não de grãos isolados. No entanto, é uma situação irrelevante do ponto de vista tecnológico, dada a reduzida granulometria média apresentada por todas as amostras.

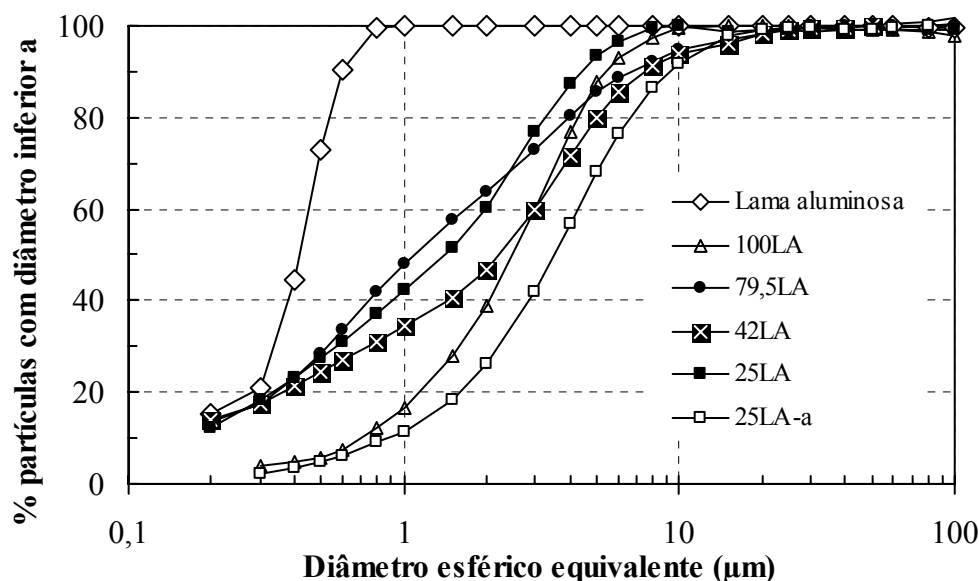


Figura 3.4 - Distribuição granulométrica da lama aluminosa (húmida) e das várias composições testadas.

A distribuição granulométrica da pasta 25LA-a exige moagem mais intensa, atendendo à maior dimensão média dos grãos de quartzo e à sua superior dureza. O resultado obtido para a pasta 100LA transmite a influência da calcinação da lama a 1400°C, que transforma os grãos calcinados em agregados duros, mais difíceis de moer (tamanho médio das partículas após calcinação de 5-10 mm).

A Figura 3.5 apresenta a evolução da perda de massa das quatro composições, curvas TG. Como seria de esperar, é a composição 79,5LA que apresenta maior perda de massa durante a cozedura (42% a 1000°C) e exige aquecimento mais controlado. Do ponto de vista económico, será questionável a elaboração de um produto que se reduz a metade do seu peso por sinterização. Além disso, a volatilização acarreta, em alguns casos, a emissão de elementos ou compostos potencialmente corrosivos (gases sulfurosos) que exigem depuração eficaz.

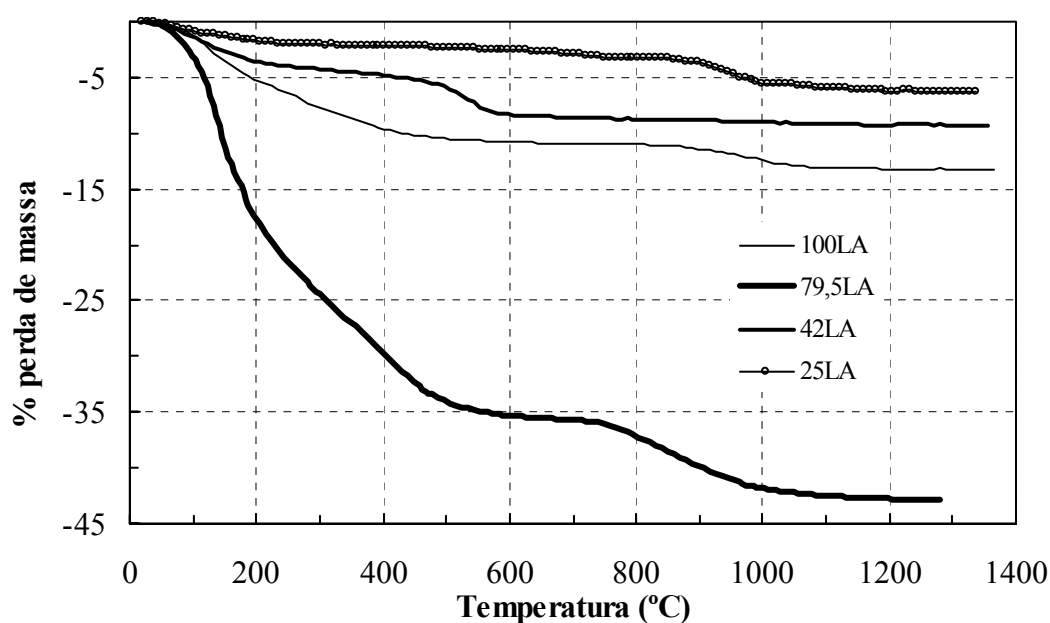


Figura 3.5 - Evolução da perda de massa durante o aquecimento das quatro composições, curvas termo-gravimétricas (considerando todas as amostras secas).

Em oposição, a curva TG da composição 25LA indica uma perda total de massa de cerca de 6%, fruto da presença de dois materiais pré-calcinados (lama aluminosa e diatomite) e da ausência de argilominerais. A presença de argila e caulino em 42LA provoca uma assinalável perda de massa entre 500-600°C (cerca de 3,2%), característica deste tipo de matérias primas cerâmicas. A utilização de 50% de lama húmida em 100LA é responsável por cerca de 13 % de perda total de massa.

As análises de difracção de raios X (DRX) das diversas composições, sinterizadas à temperatura máxima, encontram-se na Figura 3.6.

A composição 100LA é composta maioritariamente por  $\alpha$ -alumina embora surja também  $\beta$ -alumina ( $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ ) e uma fase aluminosa com algum crómio a ocupar algumas posições do Al na rede cristalina, responsável pela cor rosa das amostras ( $\text{Al}_{1,98}\text{Cr}_{0,02}\text{O}_3$ ). A composição 79,5LA é composta por alumina e mulite, como era previsível pelo posicionamento no diagrama  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -CaO (ver Figura 3.2). Nas composições 42LA e 25LA apenas se identifica uma fase cristalina, respectivamente mulite e cordierite, resultados também esperados atendendo à localização nos respectivos diagramas de equilíbrio (Figuras 3.2 e 3.3).

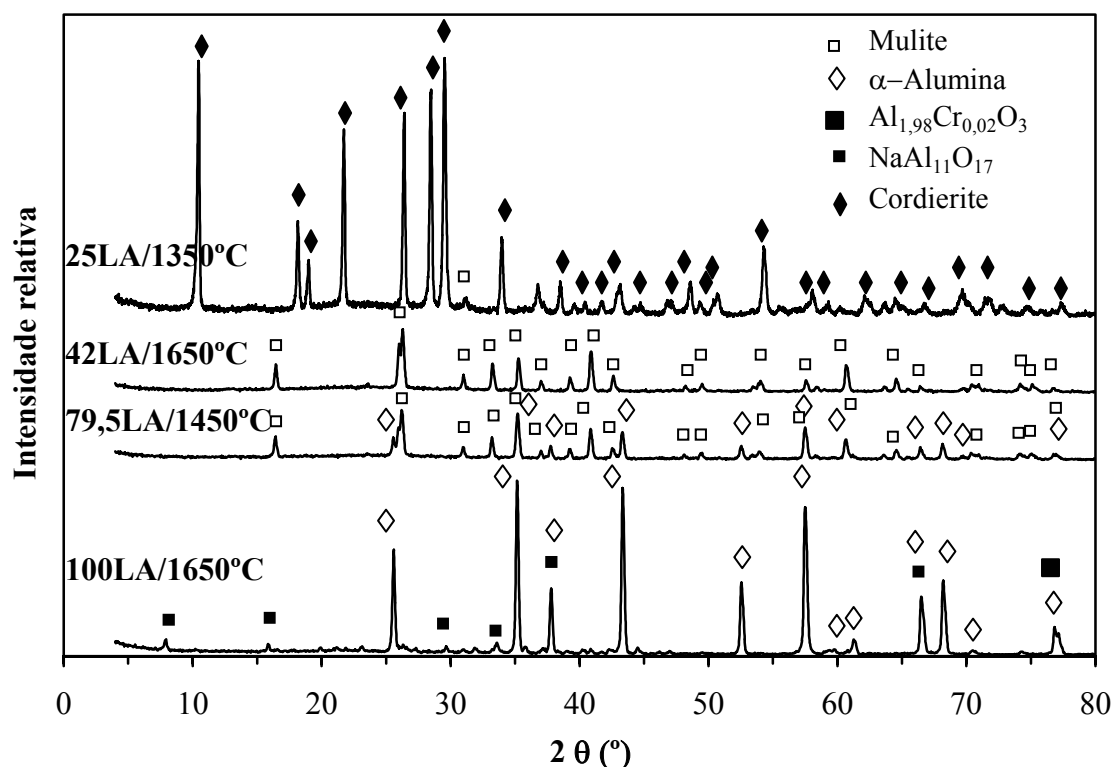


Figura 3.6 - DRX das diferentes composições, sinterizadas à temperatura máxima (sem sobrecozimento).

O comportamento dilatométrico da lama seca, apresentado na Figura 3.7, revela uma elevada retracção ( $\approx 6\%$ ) até cerca de  $500^{\circ}\text{C}$ , provocada pela forte desidroxilação ( $\approx 33,5\%$ , pela análise da curva TG da Figura 3.1). Este comportamento confirma a necessidade de um cuidadoso aquecimento durante a sinterização das composições cerâmicas contendo lama seca. Por volta de  $1100^{\circ}\text{C}$  inicia-se um período de forte retracção, seguido de um ligeiro abrandamento entre  $1200\text{--}1300^{\circ}\text{C}$  provavelmente relacionado com alguma libertação gasosa proveniente da decomposição do sulfato de cálcio ( $\text{CaSO}_4 \rightarrow \text{CaO} + \text{SO}_3(\text{g})^1$ ) e com a transformação de  $\alpha \rightarrow \beta$  na anidrite ( $\text{CaSO}_4$ ) que ocorre a  $1225^{\circ}\text{C}$  e que reforça os resultados das curvas TG e ATD (Figura 3.1). Acima de  $1300^{\circ}\text{C}$  o processo de densificação reinicia-se e a forte retracção linear é retomada.

De uma forma geral, as quatro composições desenvolvem um comportamento dilatométrico em cru semelhante ao observado para a lama de anodização, com excepção da composição 100LA, onde a presença de 50% de lama calcinada a  $1400^{\circ}\text{C}$  a torna bastante mais refractária.

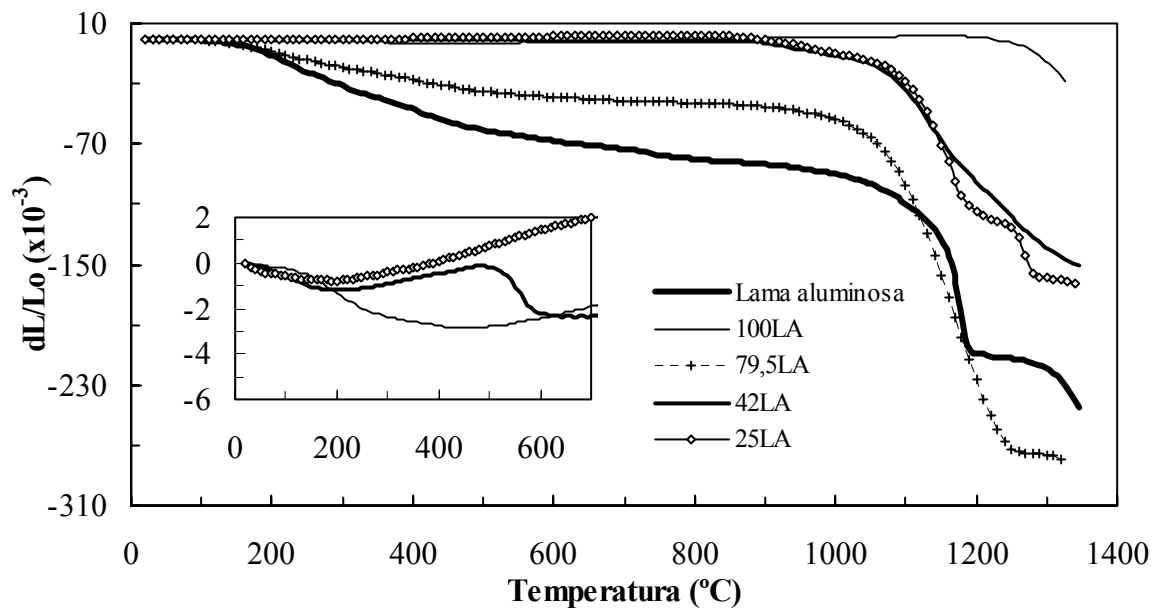


Figura 3.7 - Comportamento dilatométrico de amostras secas de lama aluminosa e de quatro composições.

A Figura 3.8 mostra o comportamento dilatométrico das composições sinterizadas à temperatura máxima respectiva, conjuntamente com os de alumina e de cordierite comerciais.

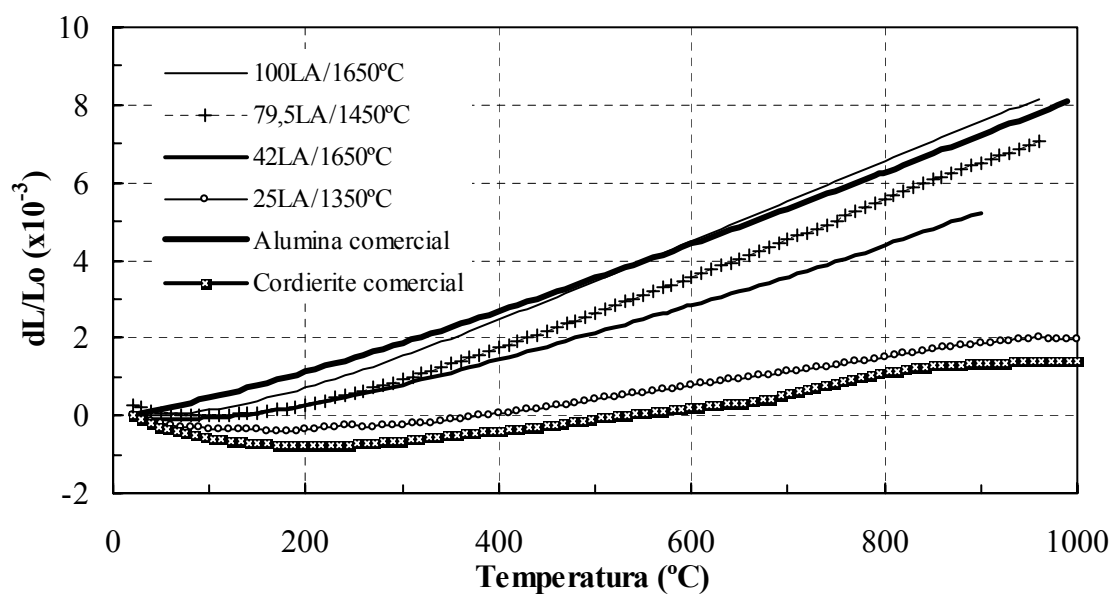


Figura 3.8 - Comportamento dilatométrico das composições sinterizadas à temperatura máxima. Para comparação foram também avaliadas amostras comerciais de alumina e de cordierite.

As composições 100LA, 79,5LA e 42LA evidenciam uma evolução muito semelhante, com diferenças nos coeficientes de dilatação térmica entre 20-800°C (Tabela 3.4). Pode-se verificar ainda que o comportamento dilatométrico de 100LA é praticamente coincidente com a curva característica da alumina comercial, como traduz a semelhança de coeficientes de expansão a 800°C ( $8,41 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  e  $8,03 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ , para 100LA e amostra comercial, respectivamente). Este resultado confirma o elevado teor de alumina na composição reciclada. Contudo, a alumina comercial evidencia uma evolução mais homogênea (taxa de expansão mais uniforme) em todo o intervalo de temperatura, enquanto que a 100LA denota uma zona de “indução” expansiva (menor declive no início do aquecimento) e depois maior declive acima dos 600°C, provavelmente devido à presença de impurezas.

A composição 25LA evidencia um comportamento muito semelhante à cordierite comercial, embora deslocada para valores superiores na gama de temperaturas investigada. É notória a influência da expansão linear negativa, segundo o eixo *c*, característica dos cristais anisotrópicos da cordierite, nos reduzidos valores globais de dilatação. A composição 79,5LA manifesta uma expansão térmica compreendida entre as composições 100LA e 42LA, ou seja, entre compostos à base de alumina e mulite, respectivamente, o que está de acordo com a presença simultânea de ambas as fases naquela amostra (como se confirma pela análise DRX da Figura 3.6).

Tabela 3.4 - Coeficientes de expansão térmica de amostras sinterizadas, determinados a 400 e 800°C.

Composição	Temperatura de sinterização (°C)	Coeficiente de expansão térmica (20-400) $\times 10^6 \text{ (}^{\circ}\text{C}^{-1}\text{)}$	Coeficiente de expansão térmica (20-800) $\times 10^6 \text{ (}^{\circ}\text{C}^{-1}\text{)}$
25LA	1350	0,21	1,92
42LA	1650	3,81	5,62
79,5LA	1450	3,94	6,85
100LA	1650	6,49	8,41
Alumina comercial	-	7,06	8,03
Cordierite comercial	-	-1,00	1,44

Comparando os valores de expansão térmica obtidos experimentalmente, com os valores referenciados pela bibliografia (Tabelas 1.2, 1.3 e 1.4) conclui-se haver uma apreciável concordância entre ambos. Da análise dos resultados da Tabela 3.4, constata-se que existe uma gradação de valores dos coeficientes de expansão térmica que respeita a seguinte ordem: alumina > mulite > cordierite.

### 3.2. Conformação por prensagem

A prensagem a seco, onde tradicionalmente se podem admitir teores de humidade máximos da ordem dos 6%, é um processo de conformação cerâmico muito usado industrialmente. No presente trabalho a sua utilização teve fundamentalmente dois objectivos: (i) avaliar a aptidão dos pós das composições formuladas para prensagem, (ii) obter, de forma expedita, amostras para posterior caracterização física e eléctrica.

A prensagem das amostras referentes às quatro composições formuladas, não apresentou dificuldades experimentais relevantes e as propriedades das amostras em cru e após sinterização encontram-se na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 - Características mais relevantes das composições testadas, processadas por prensagem e sinterizadas a diferentes temperaturas (pressão de prensagem de 32 MPa).

Comp.	Temp. (°C)	Módulo rotura à flexão (MPa)	Retracção linear (%)	Absorção de água (%)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade verdadeira (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade relativa (%)
100LA	110	-	-	-	0,96	-	-
	1450	56,2 ± 7,6	16,8 ± 0,2	22,89 ± 0,4	1,95	-	54,08
	1550	159,4 ± 11,5	24,1 ± 0,4	7,54 ± 0,03	2,70	-	67,60
	1650	259,1 ± 23,2	27,3 ± 0,4	0,08 ± 0,01	3,29	3,61	91,05
79,5LA	110	-	-	-	1,00	-	-
	1400	46,7 ± 8,1	41,0 ± 0,8	2,87 ± 0,3	2,65	-	88,98
	1450	86,2 ± 29,5	41,9 ± 0,2	0,06 ± 0,01	2,80	2,98	93,81
42LA	110	-	-	-	1,18	-	-
	1450	35,4 ± 3,3	15,4 ± 0,2	9,72 ± 0,7	2,13	-	76,51
	1550	37,9 ± 2,6	16,4 ± 0,3	7,51 ± 0,9	2,23	-	80,10
	1650	58,5 ± 2,6	19,0 ± 0,8	0,69 ± 0,3	2,50	2,78	89,90
25LA	110	-	-	-	1,10	-	-
	1300	35,1 ± 3,0	11,9 ± 0,5	9,81 ± 0,5	1,93	-	75,85
	1350	41,0 ± 2,3	13,0 ± 0,1	4,23 ± 0,8	2,07	2,54	82,92

Os resultados da densidade aparente das amostras cruas (secas a 110°C) reflectem, de certo modo, o grau de compactação das amostras prensadas e estão relacionados com a distribuição granulométrica de cada composição (Figura 3.4). Assim, é a composição 100LA que exibe menor densidade aparente (0,96 g/cm<sup>3</sup>), como consequência da maior granulometria média dos componentes. A prensagem da composição 42LA possibilita a obtenção de um valor de densidade aparente significativamente superior (1,18 g/cm<sup>3</sup>), justificada pelo facto de possuir uma maior quantidade de grãos finos (cerca de 10 % de partículas com diâmetro esférico equivalente inferior a 0,2 µm).

A Figura 3.9 representa graficamente a evolução da resistência mecânica e da retracção linear com a temperatura de sinterização das amostras. Verifica-se que é a composição 100LA que evidencia a maior resistência mecânica à temperatura máxima de sinterização, fruto do elevado teor de alumina. Contudo, a retracção linear é elevada, compreendida entre 20-30%, devido à presença de 50% de lama húmida na composição. No entanto, a composição 79,5LA exibe valores de retracção superiores a 40%, situação que pode levantar sérias dificuldades de controlo dimensional durante a secagem e sinterização do material.

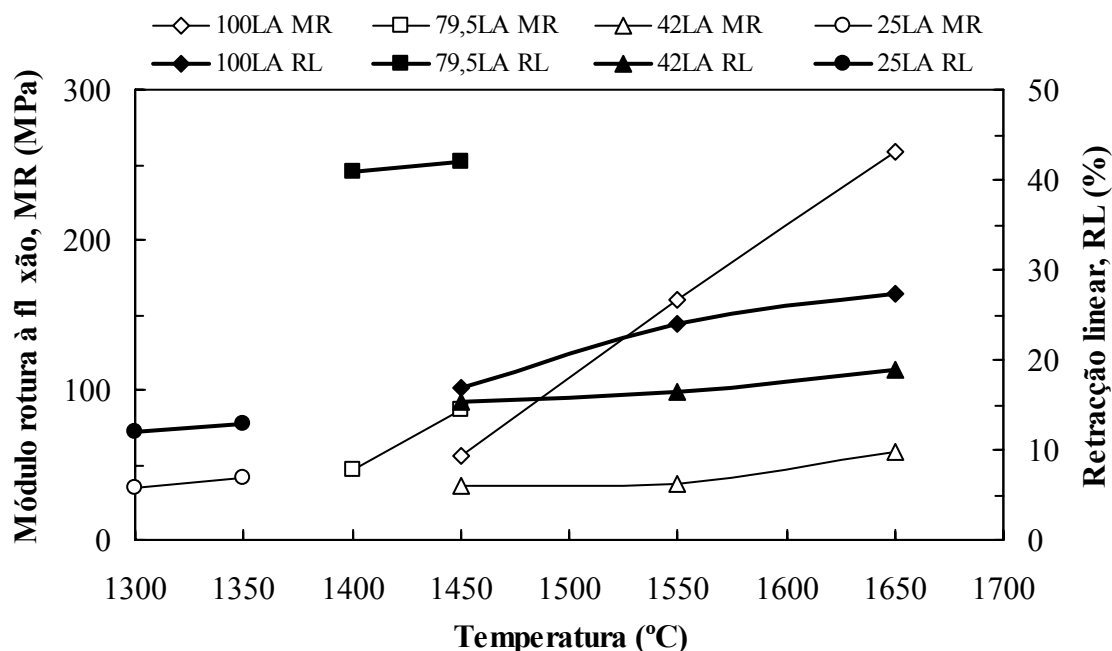


Figura 3.9 - Evolução da resistência mecânica e da retracção linear das quatro composições prensadas, em função da temperatura de sinterização.



A evolução cristalográfica durante a sinterização das amostras prensadas e avaliada por DRX, foi efectuada no intervalo 1250-1650°C para as composições 42LA e 100LA, e 1300-1350°C para 25LA. Os respectivos difractogramas apresentam-se nas Figuras 3.10 - 3.13.

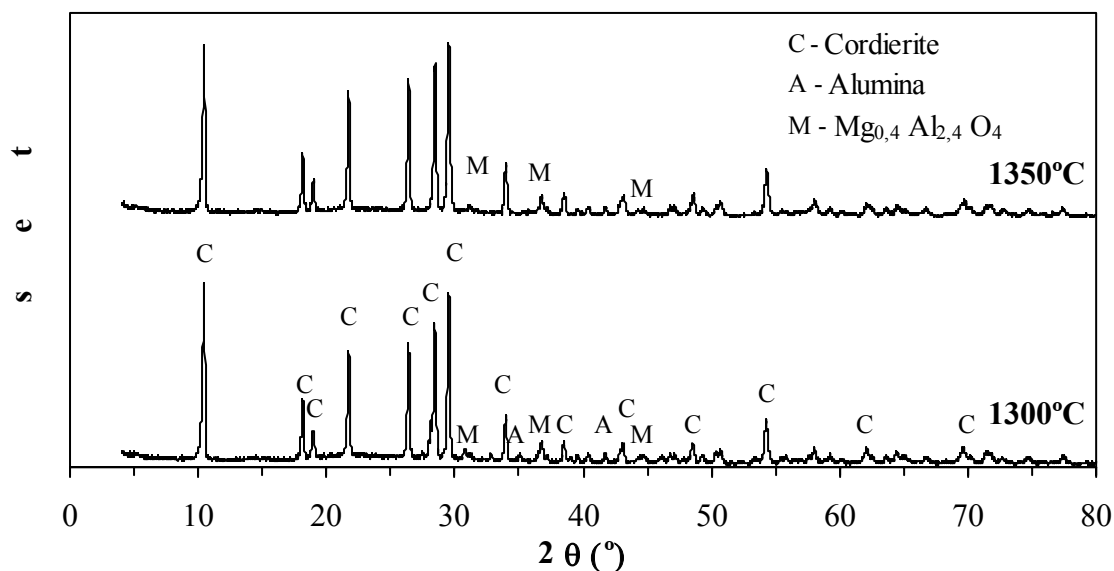


Figura 3.10 - Evolução dos difractogramas de raios-X da composição 25LA prensada, para diferentes temperaturas de sinterização (1 hora de patamar).

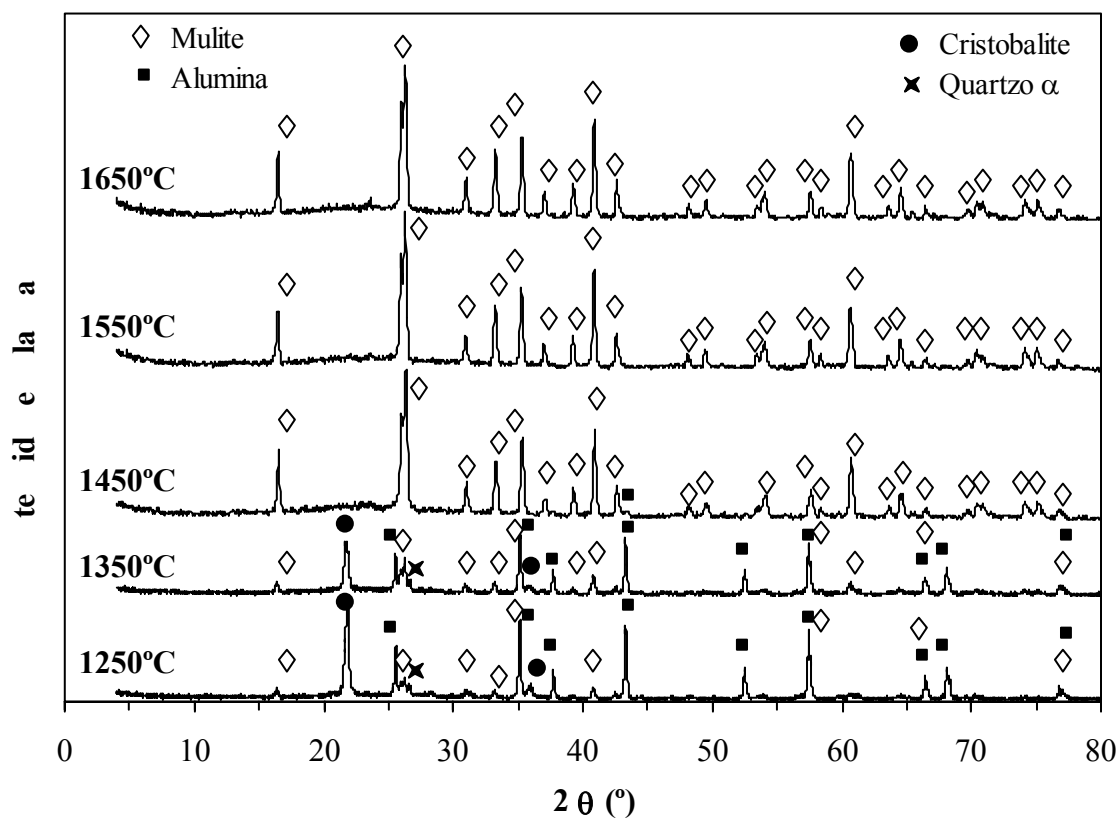


Figura 3.11 - Evolução dos difractogramas de raios-X da composição 42LA prensada, para diferentes temperaturas de sinterização (1 hora de patamar).

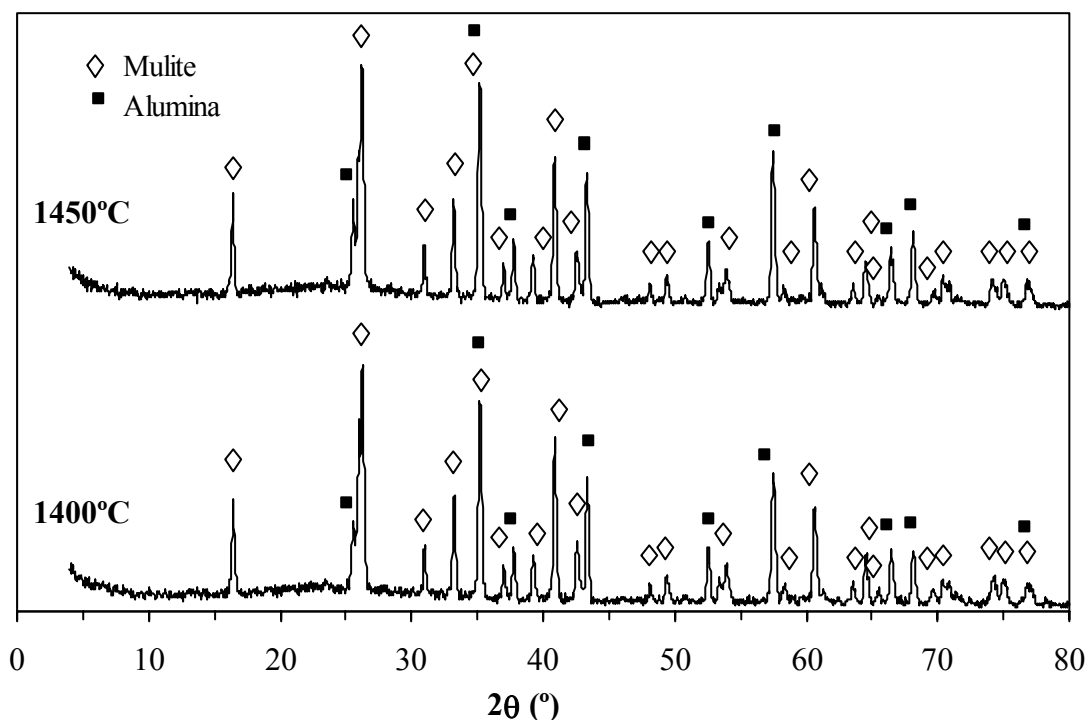


Figura 3.12 - Evolução dos difractogramas de raios-X da composição 79,5LA prensada, para diferentes temperaturas de sinterização (1 hora de patamar).

A composição 25LA apresenta, desde 1300°C, cordierite como fase maioritária, embora sejam detectáveis vestígios de corundo e de uma espinela magnésítica ( $\text{Mg}_{0,4}\text{Al}_{2,4}\text{O}_4$ ), Figura 3.10.

Em 42LA ocorre uma significativa alteração cristalográfica entre 1350-1450°C: a presença de cristobalite, alumina e de algum quartzo deixa de ser assinalável e a mulite (que a 1350°C se encontrava já presente) passa a ser a única fase cristalina até 1650°C, Figura 3.11.

A composição 79,5LA caracteriza-se pela coexistência de duas fases cristalinas, mulite e alumina (Figura 3.12). De 1400°C para 1450°C o aumento na quantidade de mulite parece ser pouco significativo (cerca de 2,5 %, no número de contagens dos picos mais representativos) indiciando que o processo de mulitização está praticamente concluído,

enquanto que o número de contagens dos picos mais representativos da fase aluminosa aumenta em cerca de 22 %. Este aumento em alumina a 1450°C parece indicar que a sua formação é posterior à da mulite.

Na composição 100LA surge, logo a 1250°C,  $\alpha$ -alumina como fase dominante e até 1350°C é ainda detectável a presença de uma espinela ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), Figura 3.13. Acima de 1450°C formam-se pequenas quantidades de  $\beta$ -alumina, fruto da presença de algum sódio (ver Tabela 3.2) e vestígios de  $\text{Al}_{1,98}\text{Cr}_{0,02}\text{O}_3$  (responsável pela cor rosada das amostras).

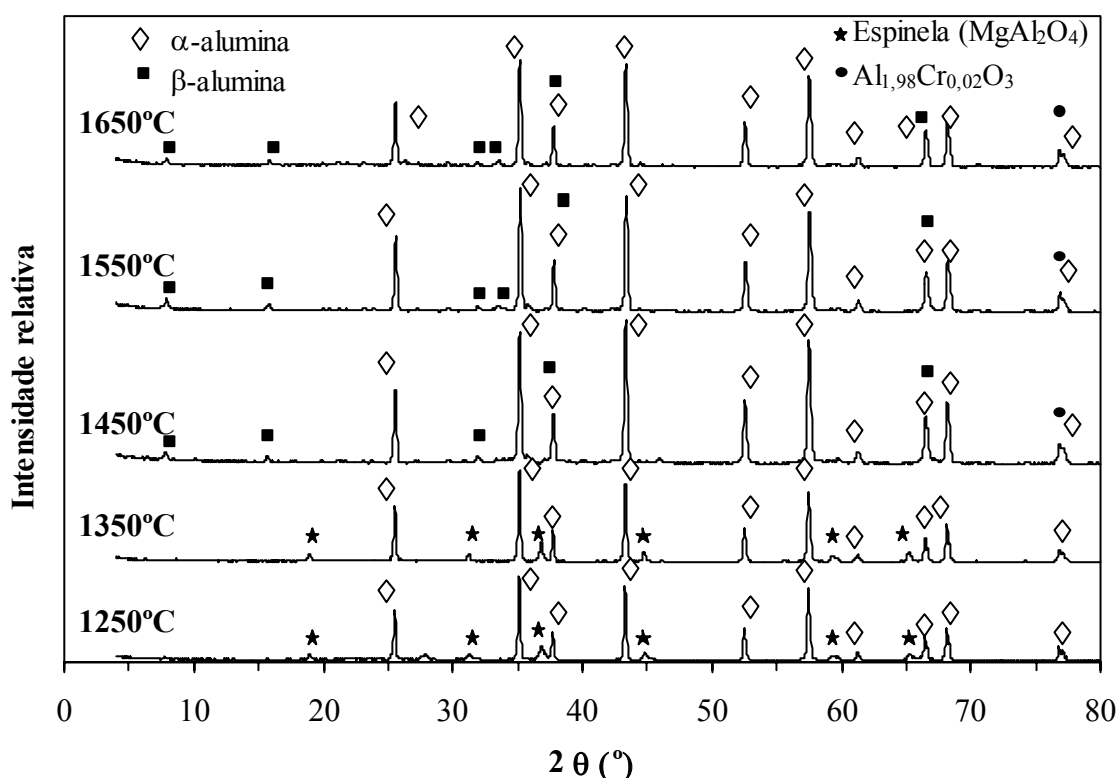


Figura 3.13 - Evolução dos difractogramas de raios-X da composição 100LA prensada, para diferentes temperaturas de sinterização (1 hora de patamar).

### 3.3. Resistência à flexão a quente

Para a generalidade dos materiais refractários produzidos industrialmente, de base aluminosa ou mulítica, a resistência à flexão a quente (ou refractariedade a quente) é analisada a 1200 ou a 1280°C, com patamar de 2 horas, e deverá ser sempre inferior a 10 % e a 30 %, respectivamente<sup>7</sup>.

Os resultados indicam que a composição que apresenta menor resistência à flexão a quente é a 25LA (Tabela 3.6). Mesmo a 1200°C, a sua deformação é superior a 10 % (24,7 %).

Este comportamento está provavelmente relacionado com a elevada quantidade de fase vítrea (superior a 50%, adiante avaliada pelos estudos estereológicos), tal como fazia prever a respectiva localização no diagrama de equilíbrio (Figura 3.3): próxima do eutético a 1355°C e, por isso mesmo, muito perto do intervalo 1200-1280°C em que se realizam estes ensaios.

Tabela 3.6 - Resultados do teste de refractariedade a quente em amostras prensadas industrialmente.

Composição (condições de sinterização)	Temperatura de ensaio (°C)	Carga aplicada (MPa)	Deformação (%)
100LA (1650°C / 1h)	1200	0,5	0
		1,5	0
	1280	0,5	27,1
		1,5	32,9
79,5LA (1450°C / 1h)	1200	0,5	0
		1,5	0
	1280	0,5	18,3
		1,5	31,8
42LA (1650°C / 1h)	1200	0,5	0
		1,5	0
	1280	0,5	0
		1,5	0
25LA (1350°C / 1h)	1200	0,5	0
		1,5	24,7
	1280	0,50	29,4
		1,5	38,7

As composições 100LA e 79,5LA mostram um comportamento intermédio, isto é: suportam bem uma carga de 1,5 MPa a 1200°C, estão ainda dentro dos limite aceitáveis a 1280°C para uma carga de 0,5 MPa, mas não suportam 1,5 MPa onde a deformação é superior a 30 % (32,9 e 31,8 %, respectivamente). A composição 42LA supera as condições de teste mais extremas, 1280°C com uma carga aplicada de 1,5 MPa, sem evidenciar qualquer deformação. Estes resultados sugerem que a forma acicular das partículas de mulite e o correspondente entrelaçamento das mesmas, originam uma microestrutura capaz de resistir a solicitações mais exigentes. Aliás, a presença de cristais de mulite em 79,5LA é responsável pelas menores deformações registadas a 1280°C,

relativamente a 100LA, uma vez que atenuam o efeito de deslizamento entre as partículas arredondadas de alumina.

### 3.4. Conformação por enchimento

O sucesso da conformação por enchimento, na generalidade dos produtos cerâmicos, está dependente das condições reológicas da suspensão de partida. Sabe-se que a velocidade de formação, a estabilidade da parede formada, a desmoldagem e o posterior manuseamento dos corpos conformados por enchimento, estão directamente relacionados com a reologia e a densidade das suspensões. Nesse sentido, foram realizados estudos reológicos prévios, por forma a permitir a conformação de corpos cerâmicos a partir de barbotinas elaboradas com quatro das composições indicadas na Tabela 2.1.

As figuras 3.14 a 3.17 apresentam os diferentes reogramas de suspensões referentes às quatro composições, em diferentes estados de desfloculação e contendo um teor de sólidos aproximadamente constante ( $\approx 45\%$  em peso).

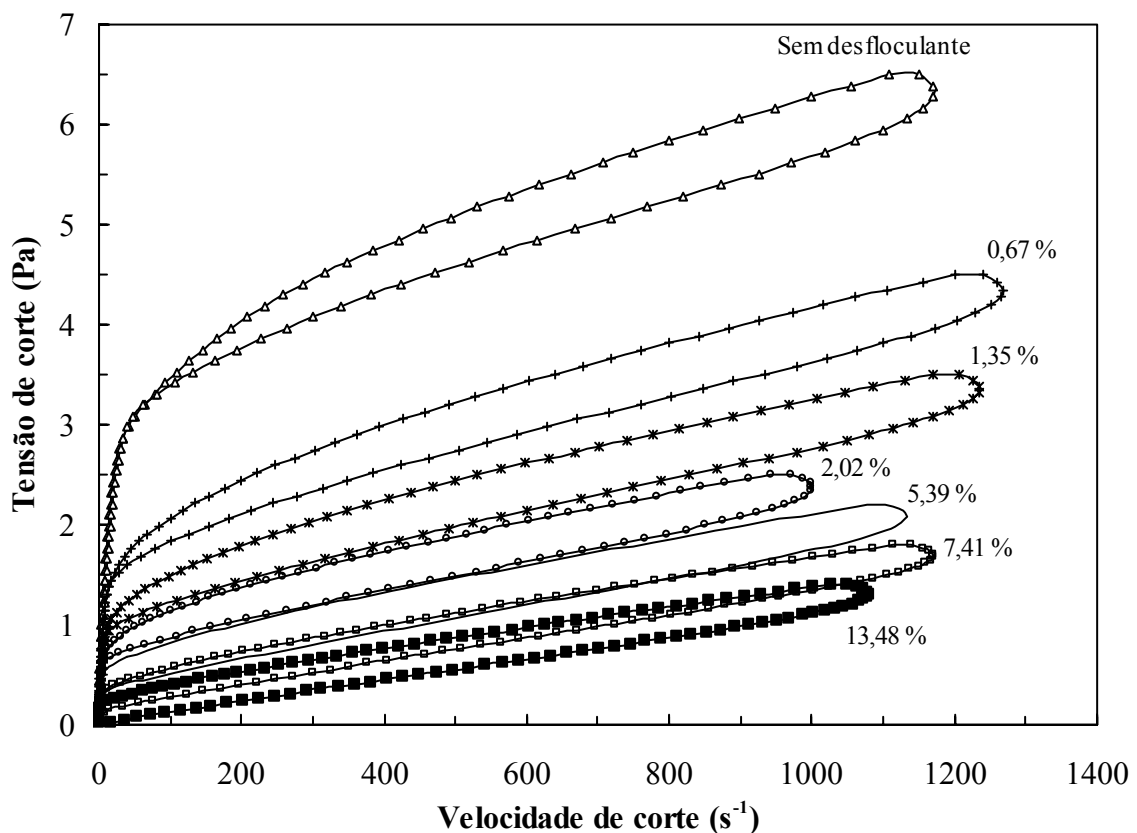


Figura 3.14 - Reogramas da barbotina 100LA (cerca de 45 % de sólidos) com diferentes teores de desfloculante, Dolapix PC67 (% ponderal).

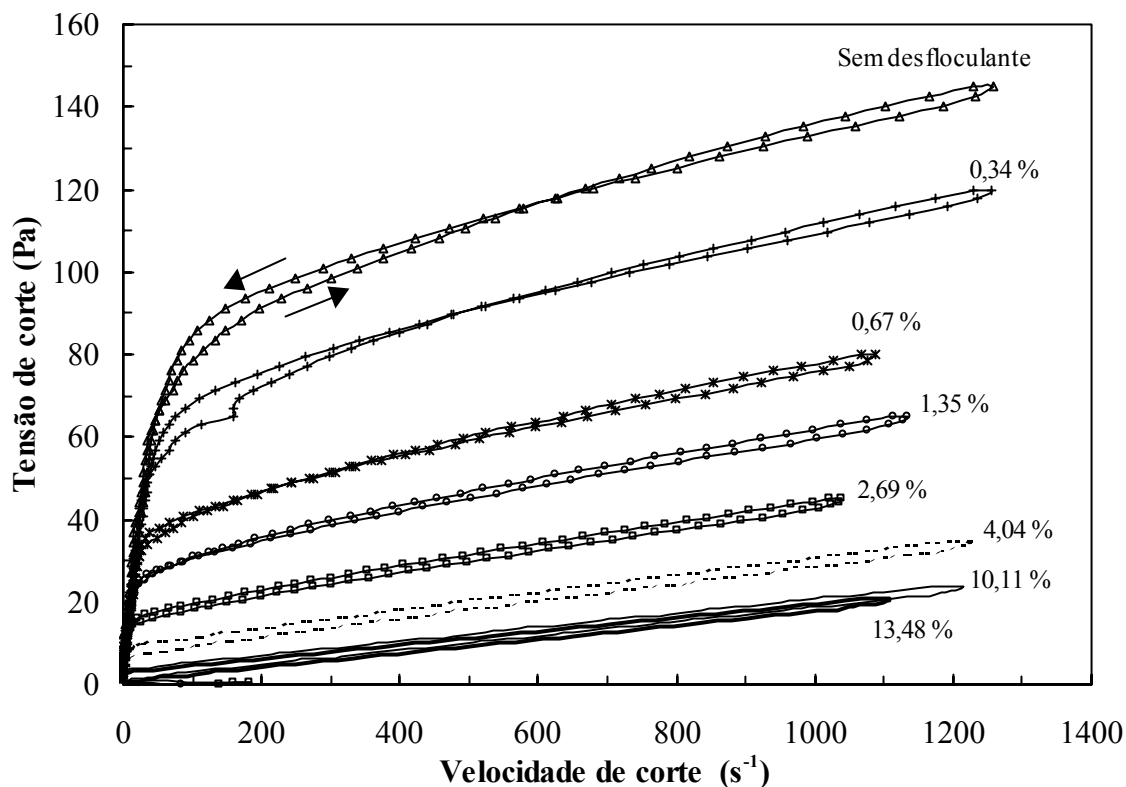


Figura 3.15 - Reogramas da barbotina 79,5LA (teor de sólidos de 45%) com diferentes teores de desfloculante, Dolapix PC67 (% ponderal).

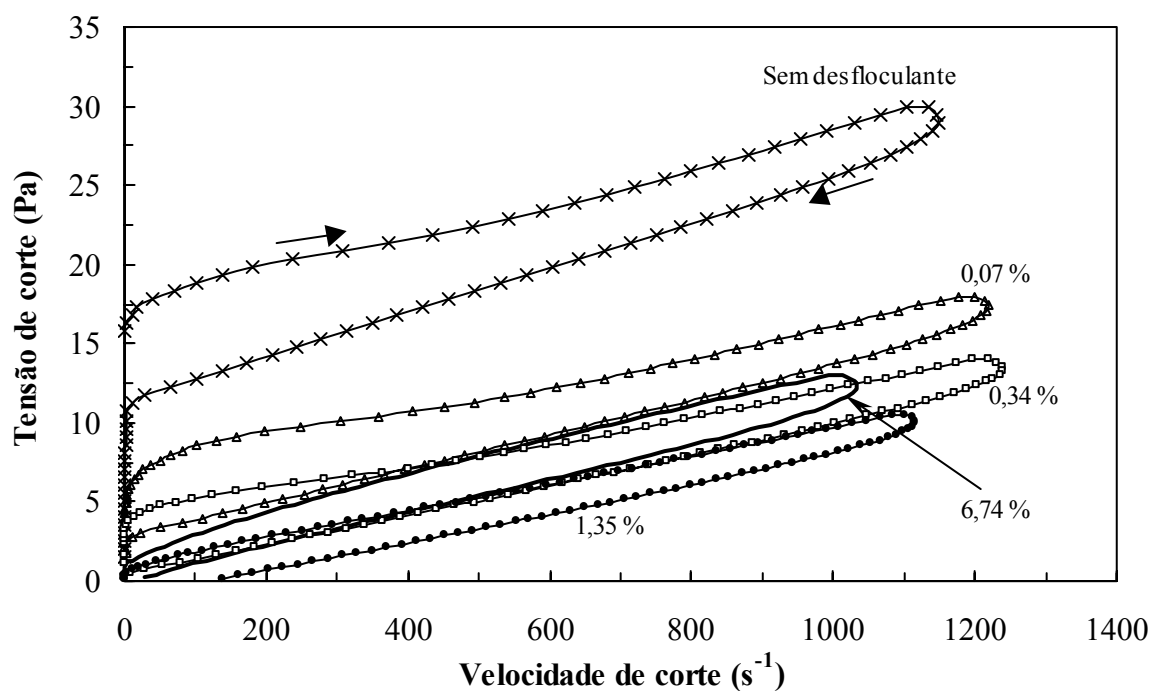


Figura 3.16 - Reogramas da barbotina 42LA (teor de sólidos de 45%) com diferentes teores de desfloculante, Dolapix PC67 (% ponderal).

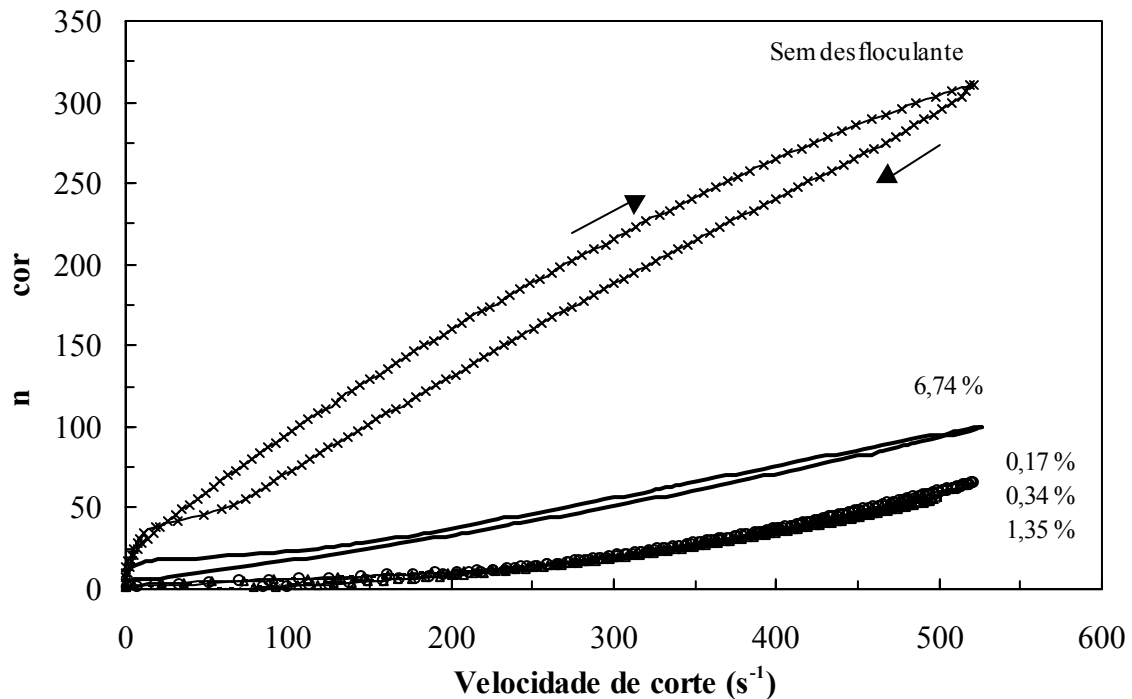


Figura 3.17 - Reogramas da barbotina 25LA (teor de sólidos de 45%) com diferentes teores de desfloculante, Dolapix PC67 (% ponderal).

Como se pode constatar, qualquer uma das suspensões analisadas evidencia um comportamento pseudoplástico ou, no caso de 42LA, um comportamento idêntico ao descrito pelo modelo de Bingham. Em todos os casos, um aumento progressivo da quantidade de desfloculante provoca uma diminuição dos valores da tensão de cedência aparente (extrapolada) e atinge-se um comportamento próximo do Newtoniano com elevadas quantidades de desfloculante. No entanto, a quantidade de desfloculante necessária para se atingir este tipo de comportamento (Newtoniano) é significativamente diferente nas quatro composições. Enquanto que em 100LA e 79,5LA é necessário adicionar cerca de 13,5%, para as composições 42LA e 25LA basta 1,35% de desfloculante. A maior dificuldade de desfloculação de 79,5LA relativamente às restantes composições, deve-se à presença de elevada quantidade de lama não calcinada (79,5%),

enquanto que em 100LA existe uma mistura de 50:50 de lama húmida e calcinada e nas restantes duas composições a lama usada foi calcinada a 1400°C. A calcinação destruiu por isso a estrutura coloidal característica das partículas e eliminou os sais solúveis potencialmente presentes (Na, K, Mg, Ca e sulfatos de alumínio, usados como neutralizantes e floculantes na estação de tratamento) permitindo a redução da quantidade de desfloculante necessária. Por outro lado, a presença de diatomite em 79,5LA, composta basicamente por sílica amorfa (com um ponto isoeléctrico por volta de pH 2)<sup>8</sup>, pode causar alguma hetero-floculação na presença do hidróxido de alumínio (existente na lama não calcinada).

A evolução do reograma da composição 25LA, Figura 3.17, parece indiciar um comportamento dilatante, para velocidades de corte mais elevadas (superiores a 200 s<sup>-1</sup>) o que poderá constituir uma dificuldade acrescida, em situações de forte “agitação” da suspensão (por exemplo, na bombagem e posterior pulverização durante o processo de atomização de pó).

Os reogramas da Figura 3.18 comparam o comportamento reológico das quatro composições sem adição de desfloculante.

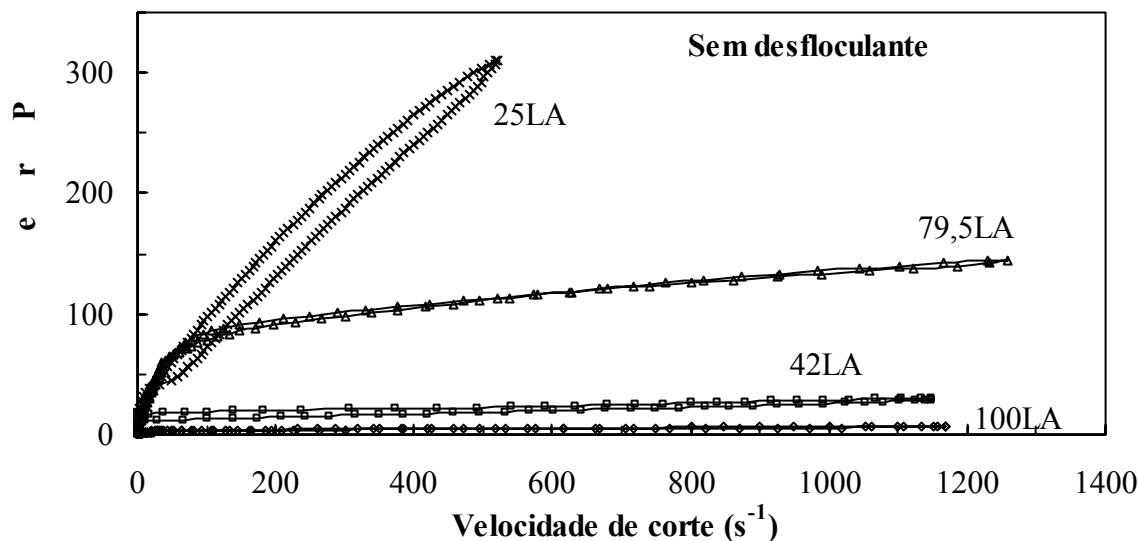


Figura 3.18 - Comparação dos reogramas das quatro composições, para suspensões sem adição de desfloculante.

Como se pode observar existem diferenças significativas entre as quatro curvas apresentadas. Enquanto que 42LA e 100LA evidenciam uma reduzida resistência ao fluxo,



a composição 79,5LA e em particular 25LA necessitam de valores elevados de tensão de corte para que a sua fluência ocorra. O comportamento evidenciado por 25LA, com a tensão de corte em permanente crescimento (mesmo para elevados valores de velocidade de corte) e maior área entre a curva ascendente e descendente (área de tixotropia) poderá estar relacionado com a presença de talco (43%), dada a morfologia lamelar das suas partículas e o carácter hidrofóbico das suas superfícies.

A Figura 3.18 mostra ainda que com a suspensão 79,5LA sem desfloculante, as curvas ascendente e descendente cruzam num valor definido de velocidade de corte,  $\dot{\gamma} \approx 600 \text{ s}^{-1}$ , ou seja, exhibe em simultâneo comportamento tixotrópico ( $\dot{\gamma} < 600 \text{ s}^{-1}$ ) e reopético ( $\dot{\gamma} > 600 \text{ s}^{-1}$ ), devido provavelmente à presença de um agente floculante (p.ex. sulfato de cálcio).

A lama húmida, tal como é recolhida na estação de tratamento, possui cerca de 85% de humidade e uma consistência tipo gel, e entra na composição da suspensão 100LA numa relação 50:7,5 (em peso de material seco). Na Figura 3.18, constata-se que esta composição apresenta os valores mais baixos de tensão de corte, podendo concluir-se que a capacidade de dispersão da lama húmida aumenta com a mistura de lama calcinada. De facto, é de prever que a estrutura gelificada seja significativamente destruída com a adição de uma grande quantidade de grãos inertes de pó calcinado, limitando muito a influência das partículas não calcinadas sobre a suspensão. Por outro lado, existe a possibilidade das partículas mais finas da lama húmida ocuparem os espaços intersticiais deixados pelos grãos maiores do material calcinado (ver distribuições granulométricas na Figura 3.4) contribuindo para a menor resistência ao fluxo da suspensão 100LA.

Considerando constante o teor de sólidos das suspensões (cerca de 45%), pode-se concluir que os melhores efeitos dispersantes atingidos com o Dolapix PC 67 (ponto de viscosidade mínima) são:  $\approx 8\text{-}9\%$  para 79,5LA;  $\approx 3\%$  para 100LA;  $\approx 1,35\%$  para 25LA e  $\approx 0,67\%$  para 42LA (Figura 3.19). No entanto, dadas as elevadas retracções evidenciadas durante a secagem, ainda no molde de gesso, os corpos conformados a partir da suspensão 79,5LA fissuram muito facilmente, inviabilizando a conformação por este processo. Este comportamento pode ser atribuído à presença das finas partículas da lama e à consequente tendência para formação de uma estrutura heterogénea, durante a formação de parede. Como consequência, a parede resultante apresenta gradientes de densidade e de humidade, responsáveis por uma retracção diferencial durante a secagem. A possibilidade das

partículas finas impedirem a formação adequada de parede, por obstrução da porosidade do molde de gesso, não foi analisada, mas sabe-se que essa situação é previsível quando os moldes são usados continuamente<sup>9</sup>.

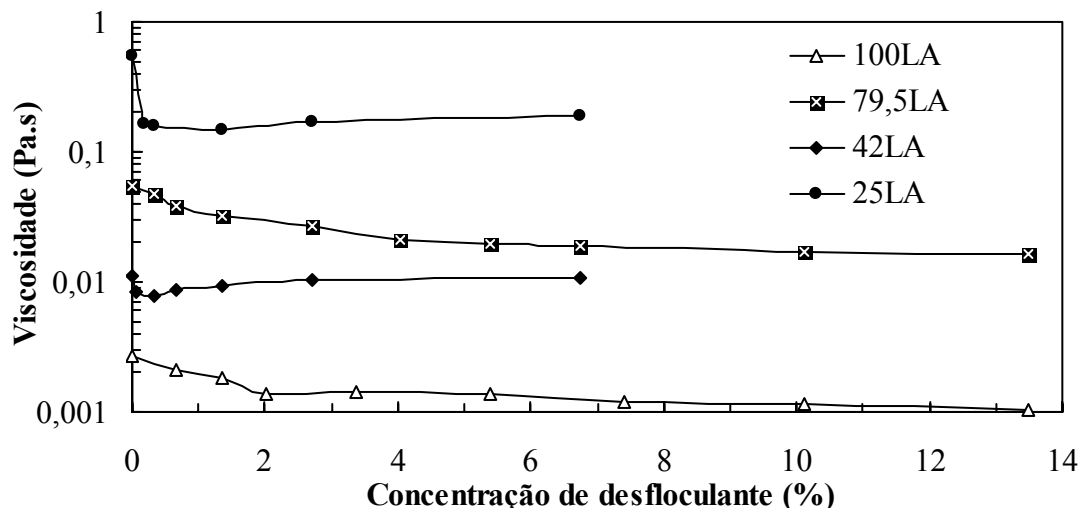


Figura 3.19 - Evolução da viscosidade em função da quantidade de desfloculante adicionada às suspensões (% ponderal) e para um teor de sólidos constante (45%).

Nas suspensões 42LA e 100LA, e após os estudos reológicos efectuados, foi possível formular suspensões com cerca de 68% e 70% de sólidos, aumentando o teor de desfloculante para 1% e 5-6%, respectivamente.

Relativamente a 25LA, quantidades reduzidas de desfloculante (cerca de 1,4%) permitem efectuar enchimentos embora com valores de viscosidade relativamente elevados (superiores a 0,14 Pa.s) o que dificulta o posterior vazamento. O aumento progressivo de desfloculante provoca a refloculação da suspensão.

A Tabela 3.7 apresenta algumas das características mais relevantes de amostras das composições mais processadas por enchimento (100LA e 42LA).

Tabela 3.7 - Características relevantes das composições 100LA e 42LA, processadas por enchimento e sinterizadas a 1650°C (durante 1 hora).

Comp.	Módulo de rotura à flexão (MPa)	Retracção linear (%)	Absorção de água (%)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade verdadeira (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade relativa (%)
100LA	-	30,8 ± 0,9	8,83 ± 0,6	3,11	3,61	86,22
42LA	48,8 ± 1,4	23,4 ± 2,0	0,64 ± 0,1	2,31	2,78	82,97

Nota: o estudo exaustivo das propriedades em corpos processados por enchimento não foi efectuado, por se verificar frequentemente o surgimento de um orifício central.

A evolução cristalográfica durante a sinterização foi também avaliada por DRX. Os difractogramas respectivos apresentam-se nas Figuras 3.20 e 3.21.

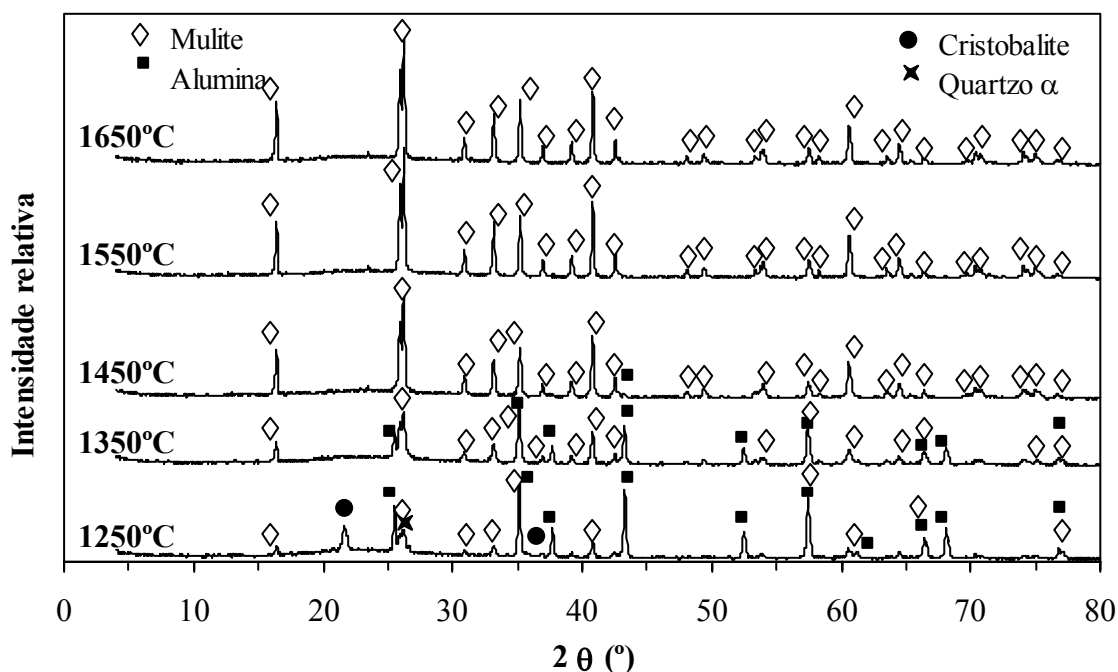


Figura 3.20 - Evolução dos difractogramas de raios-X da composição 42LA processada por enchimento, para diferentes temperaturas de sinterização (1 hora de patamar).

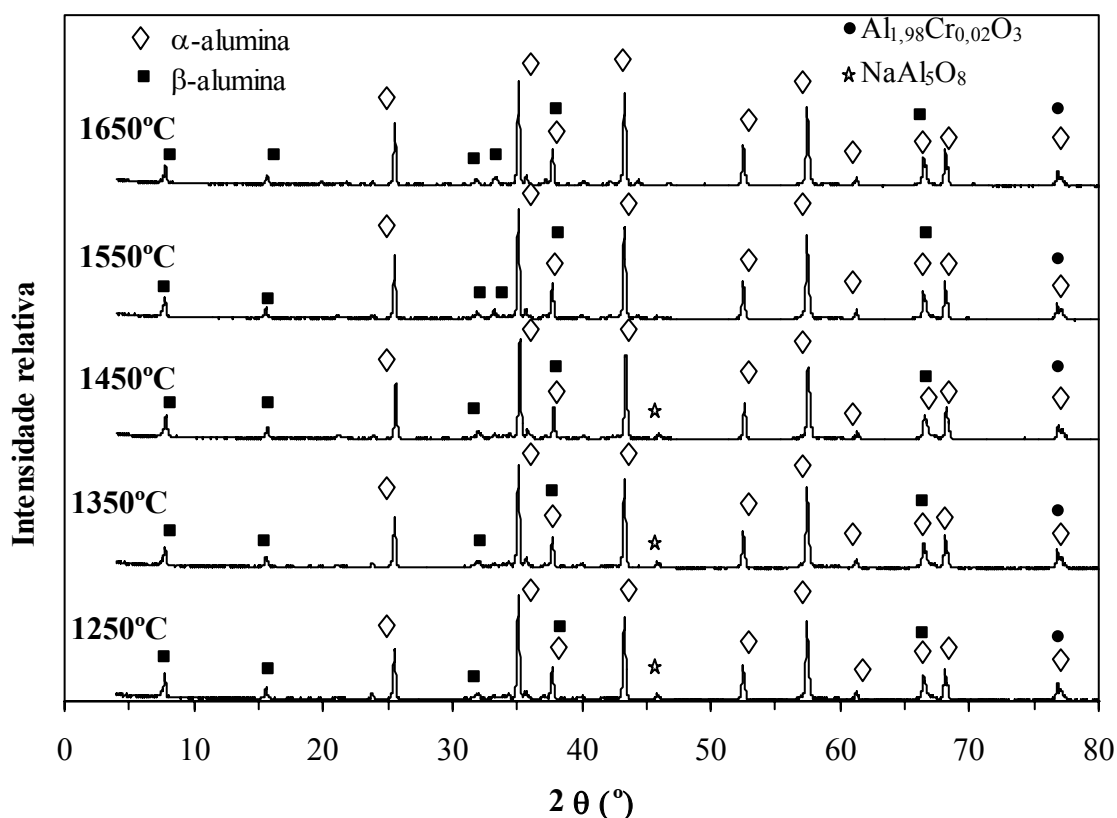


Figura 3.21 - Evolução dos difractogramas de raios-X da composição 100LA processada por enchimento, para diferentes temperaturas de sinterização (1 hora de patamar).

Como se pode verificar, a evolução das fases cristalinas presentes nas amostras 42LA e 100LA, processadas por enchimento, é muito semelhante à registada nas amostras prensadas (Figuras 3.11 e 3.13). Contudo, verifica-se neste caso existir uma “antecipação” do processo de sinterização. Assim, em 42LA-1350°C a presença de mulite é mais evidente e a presença de quartzo e cristobalite já não é detectável (Figura 3.20), enquanto que em 100LA a  $\beta$ -alumina surge logo a 1250°C, verificando-se já o desenvolvimento de fases cristalinas muito idêntico ao obtido à temperatura máxima (Figura 3.21). A explicação mais provável para esta “antecipação”, na evolução da sinterização das amostras de enchimento, poderá ser o aumento da reactividade das pastas, devida a uma mistura mais homogénea dos diferentes componentes e a uma consequente redução das distâncias de difusão durante a reacção a elevadas temperaturas.

### **3.5. Conformação por extrusão**

#### **3.5.1. Ajuste da plasticidade – curvas tensão/deformação**

Dada a importância da plasticidade das pastas na sua extrudabilidade, um dos objectivos iniciais do trabalho foi a procura de um bom ajuste do grau de plasticidade das composições formuladas com lama de anodização, de forma a permitir a extrusão de tubos para aplicação industrial. Para esse efeito, foram previamente realizados ensaios de deformação plástica por compressão em composições cerâmicas de uso comum (terracota, porcelana, faiança e grés) procurando avaliar-se o grau de plasticidade exigível industrialmente. Posteriormente foram testadas três das composições formuladas com lama de anodização (100LA, 42LA e 25LA), numa primeira fase sem qualquer tipo de aditivos e depois com diferentes teores de plastificante e lubrificante.

A obtenção de curvas tensão/deformação para cada composição permitiu caracterizar plasticamente as pastas e perspectivar o seu comportamento na extrusão de tubos ociosos.

Nesse sentido, realizaram-se ainda estudos sobre o efeito do teor de humidade na evolução das curvas tensão/deformação<sup>10,11</sup>.

A Figura 3.22 ilustra a evolução do comportamento plástico, das quatro pastas industriais, tal como são processadas.

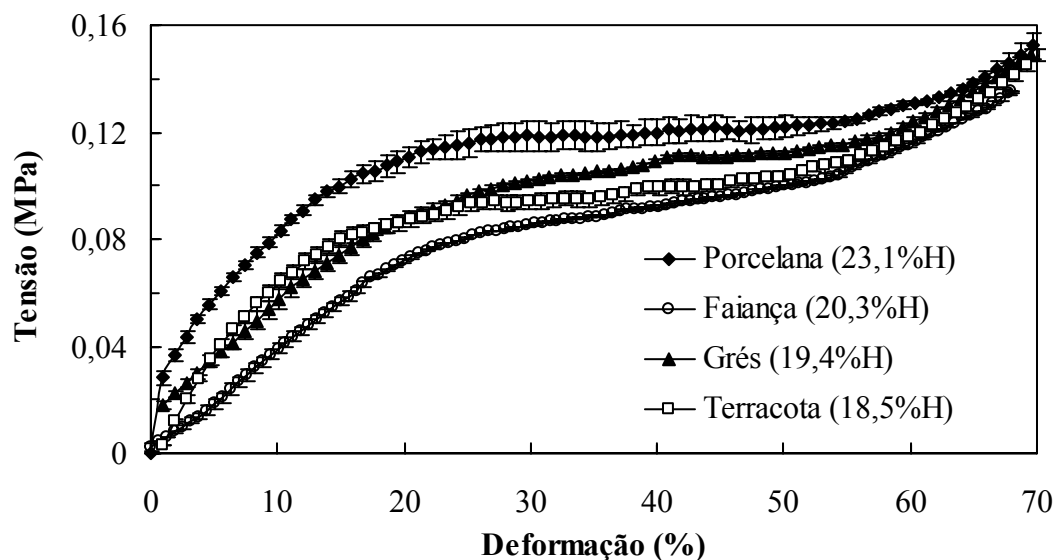


Figura 3.22 - Curvas tensão/deformação de quatro pastas industriais nas respectivas condições de utilização (entre parêntesis o teor de humidade).

Os resultados obtidos comprovam que a plasticidade usada industrialmente pelas diferentes unidades produtivas é muito semelhante. Por outro lado, é interessante verificar que esse ajuste é conseguido à custa de uma adequada variação do teor de humidade, concluindo-se que pastas com menores teores de matérias primas plásticas necessitam de valores de humidade mais elevados (ver composições típicas na Tabela 3.8).

Tabela 3.8 - Formulações típicas das pastas industriais testadas (% ponderal).

Composição	Argila plástica	Caulino	Areia	Feldespatos	Calcite	Talco	Argila vermelha
Porcelana	0-5	45-50	25	25	-	-	-
Grés	25	25	24-28	18-22	-	6-10	-
Faiança	20	32-38	26-30	-	8-14	-	-
Terracota	-	-	0-5	-	-	-	95-100 (*)

(\*) Geralmente é uma mistura de duas argilas vermelhas com diferentes graus de plasticidade.

Relativamente à tensão de cedência, verifica-se que pastas com maior percentagem de argila possuem menores valores de tensão de cedência (cerca de 0,08 MPa no caso da terracota, contra 0,11 MPa da porcelana).

Para melhor perceber a influência do teor de humidade no comportamento plástico, analisaram-se as alterações registadas nas curvas tensão/deformação da pasta de faiança provocadas pela modificação do nível de humidade (Figura 3.23). Como se pode observar, pequenas oscilações no teor de humidade da pasta (da ordem de 1 %) originam valores de tensão de cedência muito diferentes e alterações significativas no comportamento plástico.

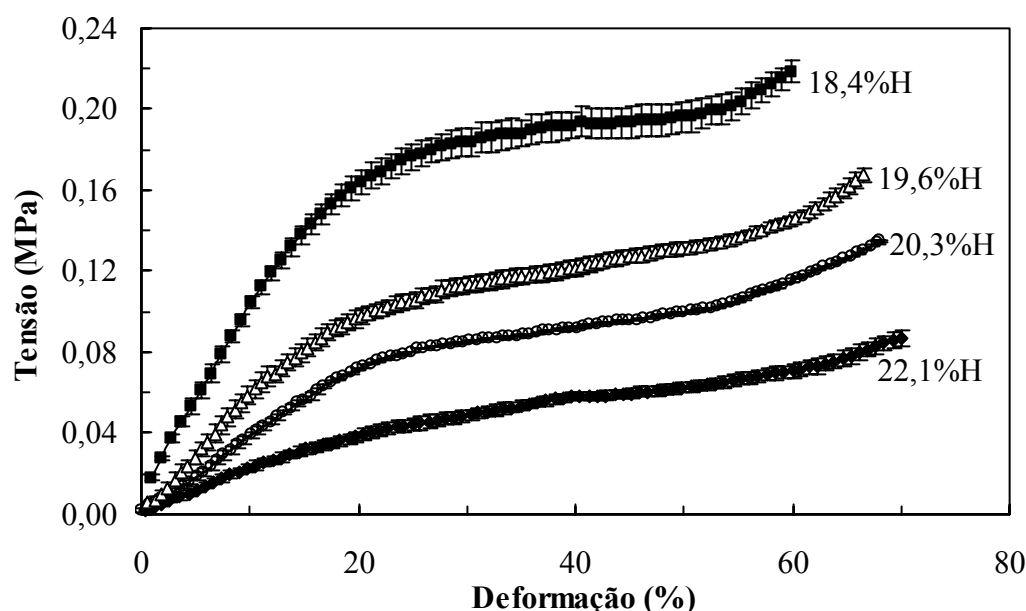


Figura 3.23 - Curvas tensão/deformação da pasta de faiança com diferentes humidades.

Na Figura 3.24 apresentam-se os resultados obtidos com a pasta 42LA simples e contendo diferentes aditivos (plastificantes e lubrificantes).

A pasta 42LA sem aditivos evidencia uma zona plástica muito pouco pronunciada (mesmo com 33,5 % de humidade), apesar de possuir 30 % em peso de plastificantes naturais (argila e caulino, 1:1), o que reforça a necessidade de usar plastificantes e lubrificantes. As maiores oscilações em termos de desvio padrão correspondem à pasta sem aditivos, situação que reflecte a ocorrência de fissurações laterais precoces originadas pela deficiente plasticidade. Com os aditivos testados, conclui-se que teores da ordem de 1 %

são insuficientes e que a adição de 4 % de plastificante desenvolve elevada plasticidade mas um baixo valor de tensão de cedência, o que em termos práticos poderá tornar-se desvantajoso, por potenciar fáceis deformações e criar dificuldades no manuseamento dos tubos conformados. Pelos motivos já referidos, a quantidade aconselhável para a pasta 42LA é de 2 % de plastificante e 2 % de lubrificante.

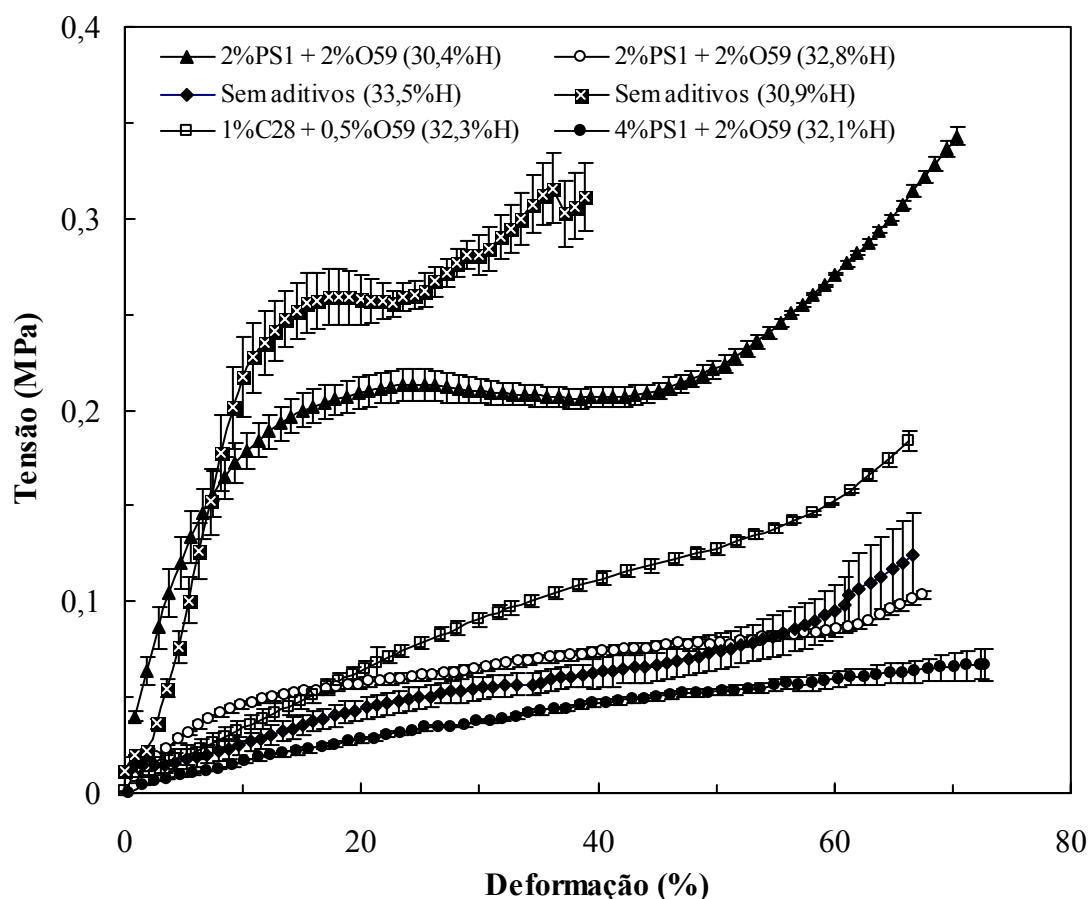


Figura 3.24 - Curvas tensão/deformação da pasta 42LA sem aditivos e com diferentes plastificantes (Zusoplast PS1 e C28) e lubrificante (Zusoplast O59).

Ao variar o teor de humidade da pasta, verifica-se uma situação análoga à registada com formulações industriais, ou seja, a redução da quantidade de água desenvolve elevados valores da tensão de cedência (p.ex. cerca de 0,26 MPa para 30,9% de humidade contra 0,04 MPa para 33,5% de humidade, para a pasta sem aditivos) enquanto que a zona plástica diminui (menor zona de trabalhabilidade).

A Figura 3.25 ilustra o comportamento plástico da composição elaborada apenas com lama aluminosa, 100LA, sem e com aditivos e preparada com diferentes teores de humidade. Tal como no caso da composição anterior, verifica-se que a adição de plastificante e lubrificante origina diminuição da tensão de cedência e aumento da zona plástica e, como seria de esperar, essa influência é tanto mais acentuada quanto maior é o teor de aditivos. Por outro lado, o aumento do teor de plastificante permite reduzir significativamente o teor de humidade, enquanto que sem aditivos a pasta não evidencia comportamento plástico (situação diferente da registada para 42LA). Teores de 6% e 2% de Zusoplast C28 e Zusoplast O59, respectivamente, com 40,2% de humidade, conferem à pasta um comportamento plástico muito próximo do demonstrado pelas formulações industriais, embora o uso de 8% de aditivos orgânicos possa originar dificuldades acrescidas de secagem e início da sinterização.

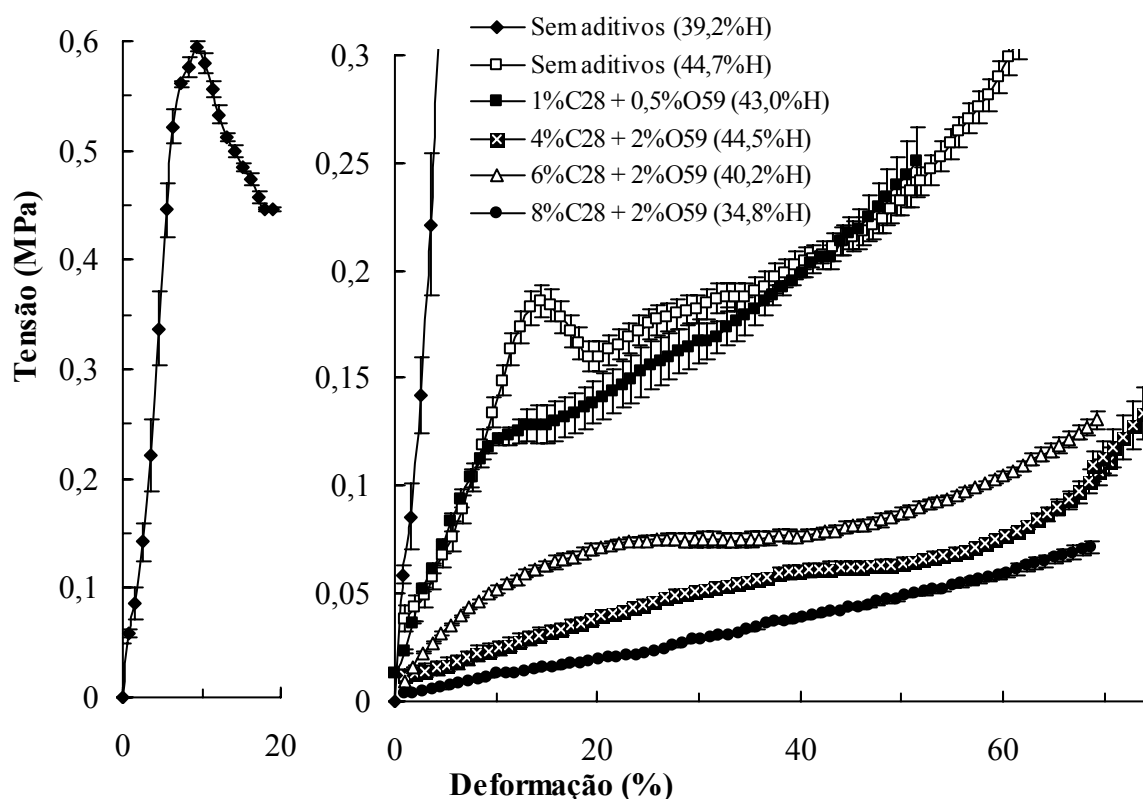


Figura 3.25 - Curvas tensão/deformação da pasta 100LA sem aditivos e aditivada com diferentes teores de plastificante (Zusoplast C28) e lubrificante (Zusoplast O59).



As curvas tensão/deformação referentes às composições 25LA e 25LA-a (cordierite) encontram-se na Figura 3.26. Dada a ausência de matérias primas plásticas e a presença de diatomite (32% na 25LA) verificou-se também a necessidade de utilizar um elevado teor de humidade ( $> 40\%$ ), para assegurar níveis de plasticidade adequados. Para confirmar a contribuição da diatomite na necessidade destes níveis de humidade, foi também testada a formulação 25LA-a.

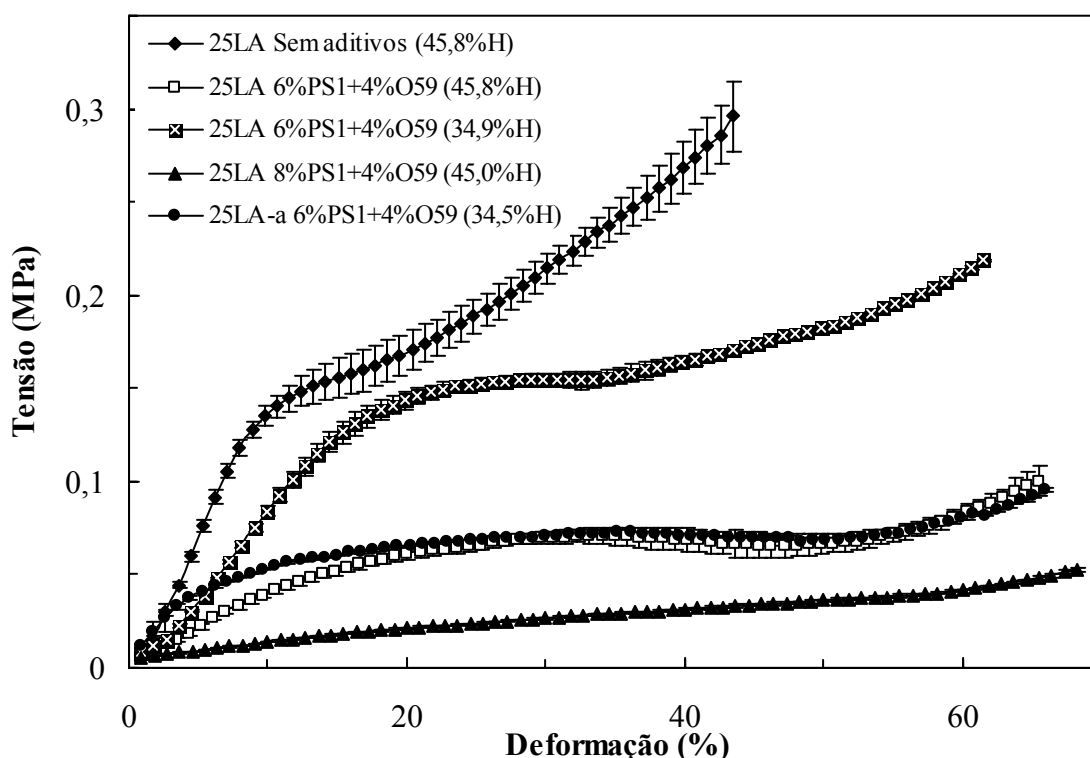


Figura 3.26 - Curvas tensão/deformação das pastas 25LA e 25LA-a sem aditivos e aditivadas com diferentes teores de plastificante (Zusoplast PS1) e lubrificante (Zusoplast O59).

Como se pode verificar, utilizando teores iguais de aditivos, regista-se um comportamento plástico semelhante com cerca de menos 10 % de humidade, o que comprova o carácter higroscópico da diatomite, com origem na grande quantidade de microporos das suas partículas (tamanho médio dos poros  $\approx 100$  nm)<sup>12,13</sup>.

A Figura 3.27 compara as curvas tensão/deformação das composições contendo lama de anodização nas condições de melhor extrudibilidade (em termos de aditivos e humidade),

com duas pastas industriais (porcelana e faiança). Como se pode verificar, as três composições LA apresentam comportamentos plásticos e valores de tensão de cedência muito semelhantes à pasta de faiança, embora os níveis de humidade e de aditivos sejam significativamente diferentes. A composição 42LA, que incorpora 30 % de argila e caulino, necessita de menor quantidade de aditivos e de humidade. No pólo oposto situa-se a composição 25LA, que não incorpora nenhum tipo de plastificante natural e que contém ainda diatomite. A composição 100LA, composta só por lama de anodização (que se pode considerar como material não plástico) necessita também de um elevado teor de plastificante, embora a ausência da diatomite permita, neste caso, o uso de um valor intermédio de humidade.

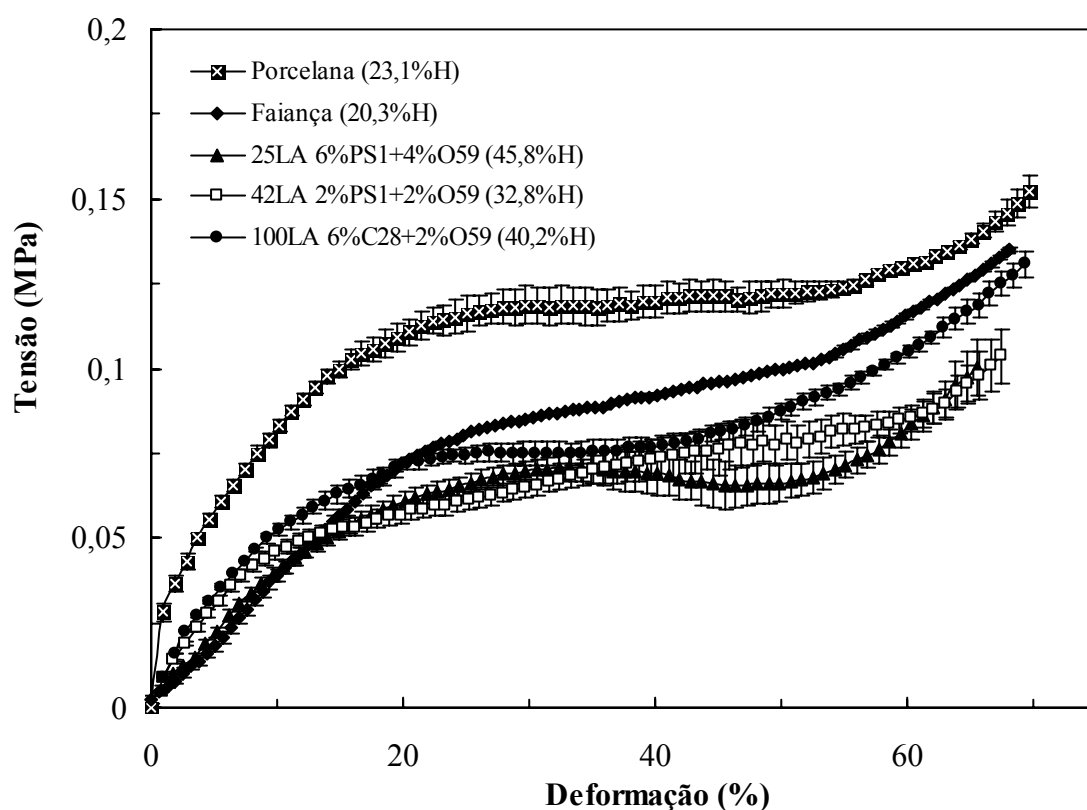


Figura 3.27 - Curvas tensão/deformação das diferentes pastas LA, nas condições de melhor extrudibilidade, e de duas pastas industriais.

A Tabela 3.9 regista os valores da tensão de cedência, obtidos por interpolação nas curvas tensão/deformação, para algumas das pastas analisadas. No caso das formulações em que

se obtiveram valores de tensão de cedência inferiores a 0,01 MPa, não foi possível determinar de forma inequívoca a referida tensão.

As informações obtidas com o traçado de curvas tensão/deformação permitiram prever a sua boa ou má extrudibilidade e determinar o valor da tensão de cedência, importante em cálculos posteriores. Exceptuando os ensaios com amostras de muito baixa plasticidade, em que os desvios padrão apresentados aumentam significativamente, este método evidencia ainda uma boa reprodutibilidade.

Tabela 3.9 - Valores da tensão de cedência, obtidos através das curvas tensão/deformação, de algumas das pastas analisadas.

<b>Composição</b>	<b>Aditivos</b>	<b>Humidade (%)</b>	<b>Tensão de cedência (MPa)</b>
25LA	Sem	45,8	0,14
	Sem	48,4	0,05
	6% PS1 + 4% O59	45,8	0,06
	6% PS1 + 4% O59	34,9	0,14
	8% PS1 + 4% O59	45,0	0,02
	Areia + 6% PS1 + 4% O59	34,5	0,06
42LA	Sem	30,9	0,26
	Sem	33,5	0,04
	1% C28 + 0,5% O59	32,3	0,09
	2% PS1 + 2% O59	30,4	0,21
	2% PS1 + 2% O59	31,8	0,12
	2% PS1 + 2% O59	32,8	0,05
	2% PS1 + 2% O59	34,3	0,03
	2% PS1 + 2% O59	37,1	< 0,01
	4% PS1 + 2% O59	32,1	< 0,01
100LA	Sem	39,2	0,59
	Sem	44,7	0,19
	Sem	47,1	0,12
	Sem	48,4	0,07
	1% C28 + 0,5% O59	43,0	0,13
	4% C28 + 2% O59	44,5	0,06
	6% C28 + 2% O59	40,2	0,07
	8% C28 + 2% O59	34,8	0,01
	2% PS1 + 2% O59	47,4	0,12
	2% PS1 + 2% O59	48,2	0,07
Faiança	Sem	20,3	0,08
Porcelana	Sem	23,1	0,11

### 3.5.2. Propriedades dos corpos extrudidos

Após os ajustes necessários na plasticidade das pastas formuladas, foi possível processar tubos, ocos e maciços, usando para o efeito fieiras diferentes e uma extrusora de tripla hélice com vácuo (ver realização experimental).

O imprescindível uso de aditivos específicos de extrusão (neste caso dois plastificantes e um lubrificante) tem, obviamente, consequências nas características dos produtos extrudidos. Ao garantir fluxos mais homogêneos e consistentes durante a extrusão, contribuem para aumentar a resistência mecânica em cru, Figura 3.28.

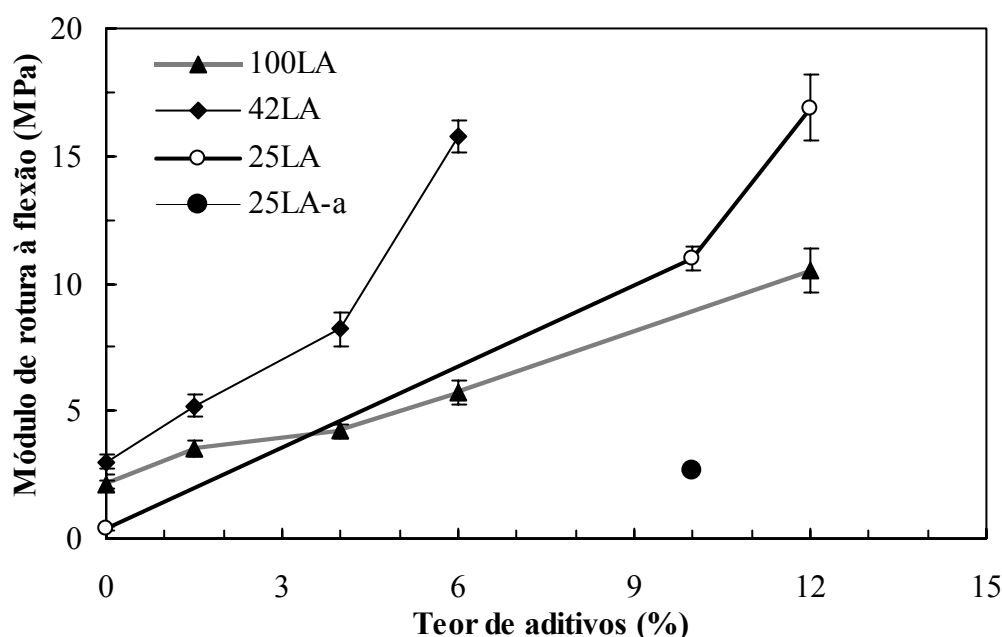


Figura 3.28 - Evolução do módulo de rotura à flexão de cilindros secos de algumas pastas, em função da quantidade total de aditivos (plastificante + lubrificante).

Como seria de esperar, o aumento do teor de aditivos, independentemente do tipo e da quantidade relativa entre plastificante e lubrificante, provoca um significativo aumento da resistência mecânica das pastas após secagem. Regista-se ainda que a composição 42LA desenvolve módulos de rotura superiores mesmo sem aditivos ou com menor quantidade, uma vez que possui 30% de plastificantes naturais (argila e caulino). Dado o carácter menos plástico das composições 25LA e 100LA, torna-se necessário usar 12% de aditivos (8% plastificante e 4% lubrificante) para se atingir idêntica resistência mecânica. Contudo, esta quantidade exagerada pode induzir consequências nefastas durante a secagem e cozedura. Finalmente, é interessante verificar o acentuado efeito da substituição de

diatomite por areia no decréscimo da resistência mecânica em seco, justificada não só pela maior granulometria média da areia (Figura 3.4) como também pelo superior carácter “desengordurante” deste material.

A evolução cristalográfica durante a sinterização das amostras extrudidas foi também avaliada. Os resultados são coincidentes com os difractogramas anteriormente apresentados para as amostras prensadas (Figuras 3.10 a 3.13).

A tabela 3.10 apresenta as propriedades mais relevantes de amostras extrudidas das três composições LA.

Tabela 3.10 - Características relevantes de amostras processadas por extrusão e sinterizadas a diferentes temperaturas (sem recurso a qualquer tipo de aditivos).

Comp.	Temp. (°C)	Módulo de rotura à flexão (MPa)	Retracção linear (%)	Absorção de água (%)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade verdadeira (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade relativa (%)
100LA	110	2,1 ± 0,1	1,4 ± 0,2	-	1,32	-	-
	1250	-	-	-	1,04	-	28,86
	1350	-	-	-	1,32	-	36,45
	1450	64,6 ± 5,2	13,9 ± 0,8	22,7 ± 0,3	1,96	-	54,19
	1550	162,4 ± 11,5	22,0 ± 0,1	7,3 ± 0,0	2,72	-	68,12
	1650	263,0 ± 23,2	27,1 ± 1,1	0,1 ± 0,0	3,34	3,61	92,48
42LA	110	3 ± 0,1	1,1 ± 0,1	-	1,33	-	-
	1250	-	-	-	2,36	3,16	55,51
	1350	-	-	-	2,46	2,96	83,15
	1450	121,5 ± 12,7	12,0 ± 0,1	7,3 ± 0,6	2,20	2,66	82,66
	1550	143,8 ± 11,8	13,9 ± 0,4	3,3 ± 0,3	2,37	2,77	85,70
	1650	154,0 ± 16,7	14,9 ± 0,6	0,04 ± 0,0	2,57	2,78	92,31
25LA	110	0,4 ± 0,1	4,2 ± 0,9	-	1,25	-	-
	1300	43,0 ± 4,1	13,8 ± 0,9	5,8 ± 0,6	1,98	-	77,91
	1350	50,6 ± 5,1	16,4 ± 1,3	3,0 ± 0,6	2,23	2,54	87,90

A Figura 3.29 permite comparar a evolução da resistência mecânica e da retracção linear das três composições usadas na extrusão (100LA, 42LA e 25LA) em função da temperatura de sinterização.

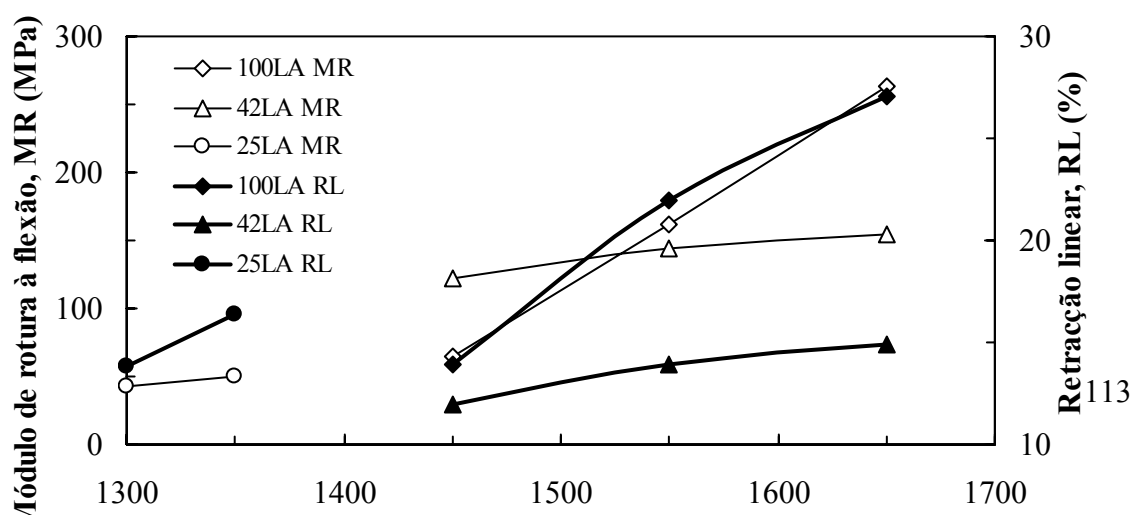


Figura 3.29 - Evolução do módulo de rotura à flexão e da retracção linear das composições usadas na extrusão, em função da temperatura de sinterização.

Da análise da Tabela 3.10 e da Figura 3.29 observa-se uma evolução semelhante à registada com amostras prensadas. No entanto, é de assinalar que os valores da resistência mecânica e da correspondente retracção linear são, em geral, superiores aos verificados com amostras prensadas, fruto de uma maior densificação em verde, como foi referido por Böhm e Blackburn<sup>14</sup>. A superior densificação das amostras extrudidas resulta clara na comparação directa com formulações homólogas prensadas (Figura 3.30).

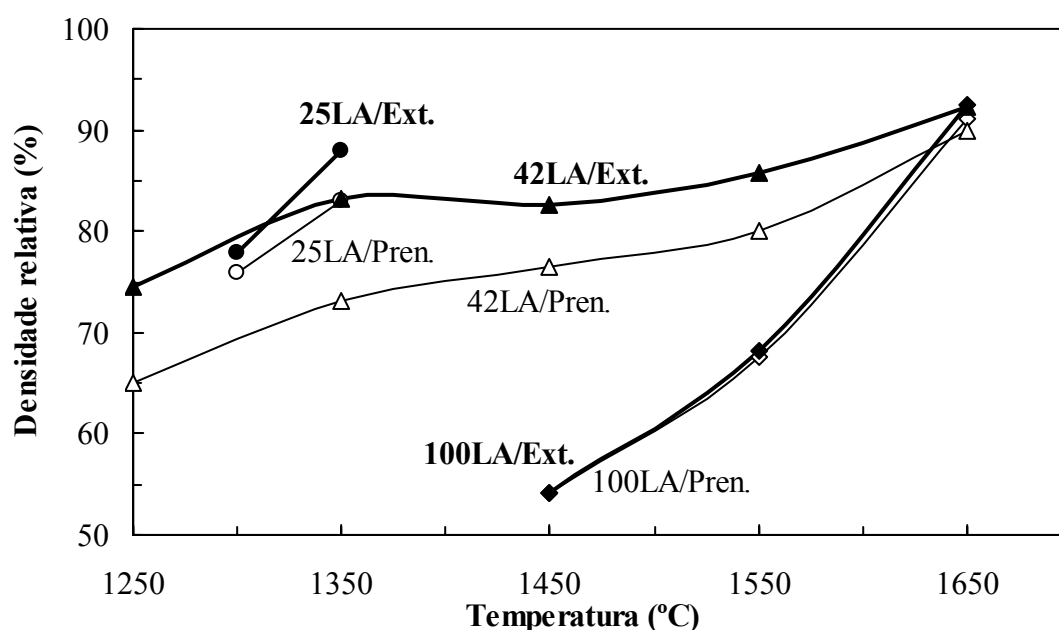


Figura 3.30 - Evolução da densificação das amostras prensadas e extrudidas de três composições.

Como se pode observar na Figura 3.30, as diferenças na densidade relativa entre corpos extrudidos e prensados, intensificam-se na composição 42LA, provavelmente devido à

maior abundância de fase líquida durante a sinterização desta composição (confirmação feita estereologicamente e a apresentar posteriormente no subcapítulo 3.6.2). Por outro lado, é previsível que exista uma correlação entre a densidade em cru e a densidade final, uma vez que a uma maior densificação de partida corresponde um menor volume de poros a eliminar<sup>15</sup>. Esta hipótese foi confirmada com a composição 42LA e 100LA, onde se verificou que a densidade em cru é superior nas amostras extrudidas ( $1,33 \text{ g/cm}^3$  contra  $1,18 \text{ g/cm}^3$  em 42LA e  $1,32 \text{ g/cm}^3$  contra  $0,96 \text{ g/cm}^3$  em 100LA).

Contudo, mais importante que a densificação em cru, como parâmetro preponderante na densificação final, é a homogeneidade da microestrutura após conformação e a presença ou não de aglomerados (a aglomeração de partículas traduz-se numa diminuição da densificação em cru). É expectável obter superior homogeneidade nos corpos extrudidos, potenciando a reactividade durante a sinterização. Todos estes mecanismos são significativamente acelerados quando o processo de sinterização ocorre em presença de fase líquida<sup>15</sup>.

Resumindo, a maior homogeneidade e densidade em seco dos corpos extrudidos justificam as maiores densidades nas amostras de 42LA após sinterização. Por outro lado, maior abundância de fase líquida em 42LA e 25LA explica a “antecipação” no processo de sinterização, relativamente a 100LA.

Ainda relativamente à composição 42LA, regista-se uma alteração na evolução da densificação entre  $1350\text{-}1450^\circ\text{C}$  (Figura 3.30) que coincide com uma alteração considerável da composição de fases cristalinas presentes (ver respectivo DRX, Figura 3.11). Até cerca de  $1350^\circ\text{C}$  esta composição é constituída maioritariamente por cristais de alumina e cristobalite e a partir de  $1450^\circ\text{C}$  surge apenas mulite (fase de menor densidade relativamente à alumina, Tabelas 1.2 e 1.4). Por esse motivo, a  $1250^\circ\text{C}$  a densidade verdadeira é máxima ( $3,16$ ) e decresce até  $1450^\circ\text{C}$ , altura em que a mulite é já largamente maioritária (Tabela 3.10). Nas amostras de 42LA extrudidas a presença de fase vítrea é notória logo desde  $1250^\circ\text{C}$ .

Em 100LA as diferenças entre os dois processos de conformação são mínimas, dada a menor formação de fase vítrea durante a sinterização, isto apesar da diferença entre as densidades aparentes dos corpos extrudidos e prensados ser maior. A justificação para esta aparente contradição pode estar relacionada com o facto da densificação em 100LA ocorrer na presença de menor quantidade de fase líquida, com mecanismos de formação,

crescimento e/ou coalescência de grão mais lentos, uma vez que são controlados por processos de difusão mais demorados<sup>15</sup>. Por outro lado, tratando-se de um sistema “monocomponente” os processos de difusão são mais curtos, isto é, a densificação envolve essencialmente a eliminação de poros e não a formação de fases cristalinas a partir de componentes diferentes. Neste contexto, é previsível que diferenças microestruturais nas amostras em seco tenham menor influência no desenvolvimento da densificação final.

### **3.5.3. Extrusora de êmbolo**

A extrusora de êmbolo, usada nos estudos de extrudibilidade das diferentes pastas LA, foi esquematicamente apresentada no capítulo 2 (Figura 2.4) e teve como base as montagens usadas nos diversos estudos efectuados por Benbow (detalhadamente descritos no subcapítulo 1.3.). No presente trabalho, as pastas foram previamente caracterizadas em termos plásticos e posteriormente usadas na realização de estudos de extrudibilidade, usando para o efeito feiras de tubos ocos e maciços, com diferentes características geométricas. Os valores da tensão de cedência das pastas plásticas ( $\sigma_0$ ), calculados experimentalmente através das curvas tensão/deformação, foram já apresentados (Tabela 3.9). Por esse motivo, serão cinco os parâmetros de Benbow estimados matematicamente:  $n$ ,  $m$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\tau_0$ .

Como foi anteriormente exemplificado, Figura 2.5, através de um programa de aquisição de dados, devidamente ajustado às características dos ensaios, foram obtidos conjuntos de valores *força aplicada (N)/deslocação do êmbolo (mm)* para cada feira e para nove velocidades de êmbolo diferentes (1, 2, 5, 10, 20, 30, 60, 100 e 200 mm/min). As velocidades de êmbolo traduzem-se posteriormente em diferentes *velocidades de extrusão*, as quais dependem dos *parâmetros geométricos* da feira usada e da *plasticidade* da pasta, por sua vez dependente das matérias primas, do teor de humidade e do tipo e quantidade de aditivos usados.

Com o conjunto das pastas LA usadas (100LA, 42LA e 25LA) procurou-se perceber de que forma é que evoluem os parâmetros de Benbow quando: (i) a humidade da pasta varia, (ii) não são usados aditivos (plastificante e lubrificante), o teor de aditivos é insuficiente ou exagerado e (iii) se substitui uma matéria prima (como no caso de 25LA-a). Com esse objectivo, os estudos iniciaram-se sempre com as pastas nas condições de extrudibilidade ajustadas através das curvas tensão/deformação, Figura 3.27, e que a Tabela 3.11 refere.



Tabela 3.11 - Composição, em termos de aditivos, das pastas ajustadas para extrusão.

<b>Composição</b>	<b>Designação da pasta plástica</b>	<b>Plastificante</b>	<b>Lubrificante</b>	<b>Teor de humidade (%)</b>
100LA	100LA/6P2L40,2H	6% C28	2% O59	40,2
42LA	42LA/2P2L32,8H	2% PS1	2% O59	32,8
25LA	25LA/6P4L45,8H	6% PS1	4% O59	45,8
25LA-a	25LA-a/6P4L34,5H	6% PS1	4% O59	34,5

As características geométricas das seis feiras usadas, cinco para a conformação de tubos ocos e uma de maciços, encontram-se na Tabela 3.12.

Tabela 3.12 - Características geométricas das feiras usadas na extrusão de tubos.

L é o comprimento da feira; De o diâmetro equivalente a uma feira maciça;  $d_o$  e  $d_i$  os diâmetros do tubo externo e interno, respectivamente.

Designação das feiras	L (mm)	De (mm)	$d_o$ (mm)	$d_i$ (mm)	Espessura da parede do tubo (mm)	L/De	Área de extrusão (mm <sup>2</sup> )
F30	29,9	7,7	9,4	5,4	1,9	3,89	46,3
F31	31,3	15,8	23,9	17,9	2,9	1,98	196,6
F52	51,9	17,8	24,3	16,9	3,7	2,97	240,1
F52,5	52,5	21,8	27	15,8	5,6	2,40	375,1
F120	119,8	7,8	9,5	5,5	2,0	15,44	47,3
F10	9,9	--	7,7	--	--	1,28	46,8

Os parâmetros dimensionais das feiras, apresentados na Tabela 3.12, revelam pormenores que importa realçar. Existem duas feiras, F30 e F120, com comprimentos muito diferentes mas com diâmetros equivalentes semelhantes ( $De = 7,7 - 7,8$  mm) e, consequentemente, áreas de extrusão próximas; por outro lado, as feiras F52 e F52,5 têm comprimentos e relações L/De idênticos, mas possuem diferentes áreas de extrusão (240,1 contra 375,1 mm<sup>2</sup>, respectivamente) por possuírem espessura de parede de tubo muito diferentes. A única feira maciça usada, F10, tem um diâmetro muito próximo ao diâmetro equivalente de duas feiras de tubos ocos, F30 e F120.

Na Figura 3.31 apresentam-se os resultados de evolução da pressão total de extrusão (pressão exercida no êmbolo) em função da velocidade do êmbolo (A) e em função da velocidade de extrusão (B) e (C), para a pasta 25LA/6P4L45,8H. Verifica-se que as evoluções diferem significativamente entre si quando a representação é feita em função da velocidade de extrusão, permitindo distinguir características de extrusão não detectáveis no outro tipo de representação. Como se pode observar em 3.31-B as maiores velocidades de extrusão são obtidas com as feiras mais finas F30, F120 e F10 (com menores áreas de extrusão) em contraposição com as menores velocidades alcançadas pelas feiras de maior secção de extrusão, 3.31-C.

Em virtude deste resultado, as representações gráficas apresentadas ao longo deste trabalho envolvem a velocidade de extrusão, pese embora o facto de alguns investigadores privilegiarem o uso da velocidade de êmbolo<sup>16-20</sup>.

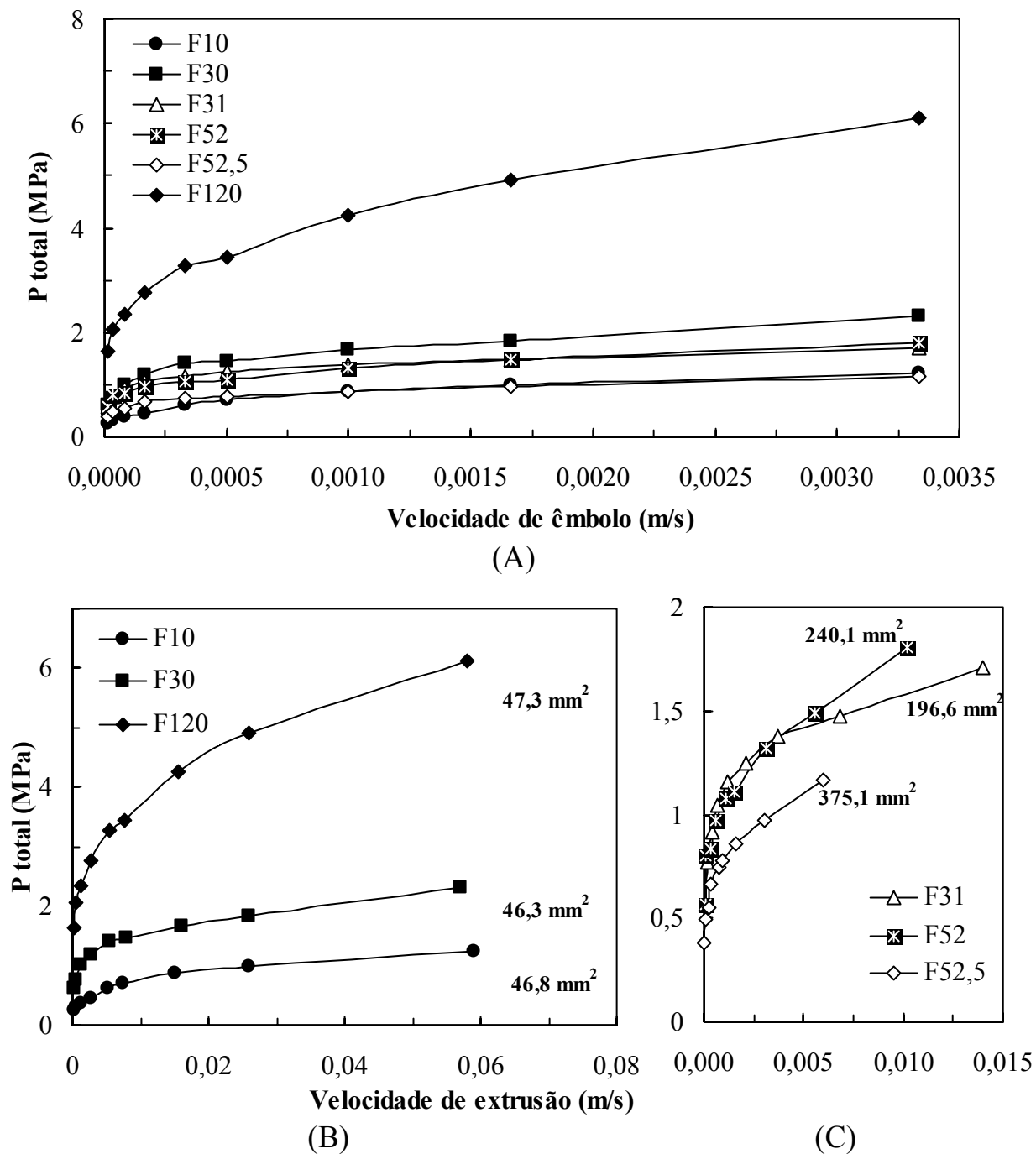


Figura 3.31 - Evolução da pressão total de extrusão da pasta 25LA/6P4L45,8H, em diferentes fieiras, em função da velocidade do êmbolo (A) e da velocidade de extrusão (B) e (C).

As Figuras 3.31-B e C ilustram bem a existência dos dois “conjuntos” de feiras, finas e largas, o que indica ser de facto a área de extrusão a determinar a velocidade de extrusão (para velocidades de êmbolo iguais). Nas feiras mais finas, mesmo possuindo áreas de extrusão semelhantes, é interessante constatar que o maior valor de  $V$  se obtém com F10, ou seja, aquela que não possui prisioneiro central (usado na conformação de tubos ocos). Nas feiras mais largas, 3.31-C, a velocidade de extrusão diminui gradualmente à medida que a área de extrusão aumenta,  $V_{F52,5} < V_{F52} < V_{F31}$ , como consequência de uma evolução inversa das respectivas áreas de extrusão ( $A_{F52,5} > A_{F52} > A_{F31}$ ).

A existência dos dois conjuntos de feiras em termos de área de extrusão, *finas* e *largas*, pode ser confirmada pela representação da velocidade de extrusão em função da velocidade de êmbolo, Figura 3.32.

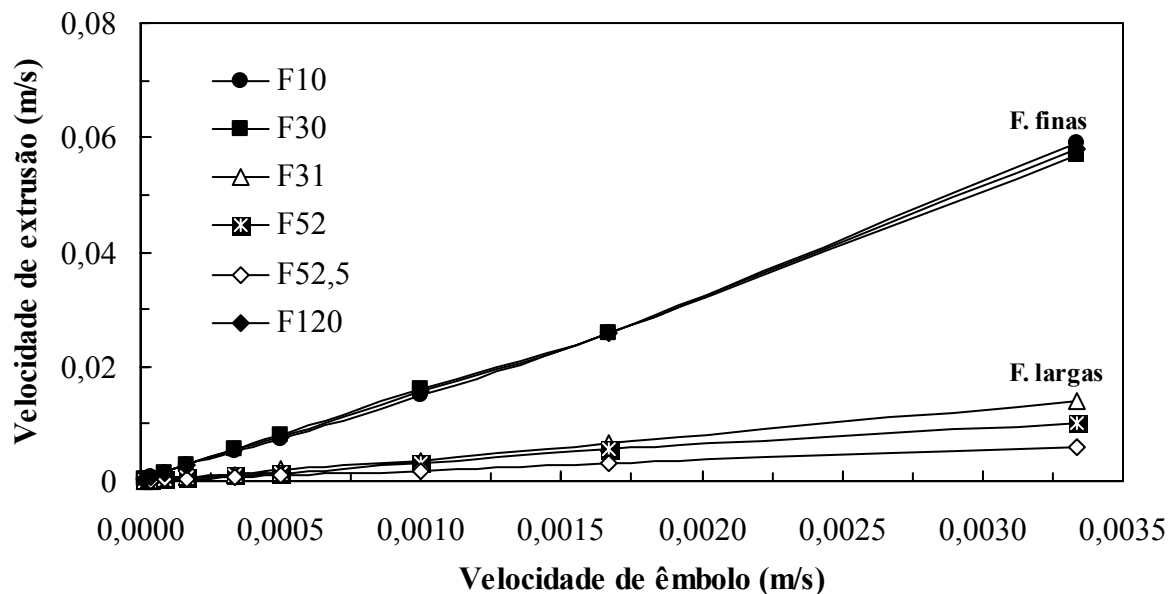


Figura 3.32 - Velocidade de extrusão em função da velocidade de êmbolo para a pasta 25LA/6P4L45,8H.

Na Figura 3.32, a proximidade dos resultados das três feiras mais finas e as diferenças observadas para as feiras mais largas é uma consequência directa das respectivas características geométricas, constatando-se que a velocidade de extrusão é inversamente proporcional à área de extrusão (ver Tabela 3.12).

Como se pode verificar, Figura 3.33, os valores de pressão obtidos à entrada da feira (A) são sempre superiores aos determinados para a pressão necessária para empurrar a pasta ao

longo do comprimento da fieira (B), em concordância com os resultados obtidos por outros investigadores<sup>21</sup>. O posicionamento relativo das curvas é semelhante ao registado para a evolução da pressão total, com excepção da pressão ao longo da fieira F30 (usada na produção de tubos ocos) que, por possuir o menor comprimento (29,9 mm) e menor área de extrusão (46,3 mm<sup>2</sup>), apresenta valores mais baixos de  $P_2$ .

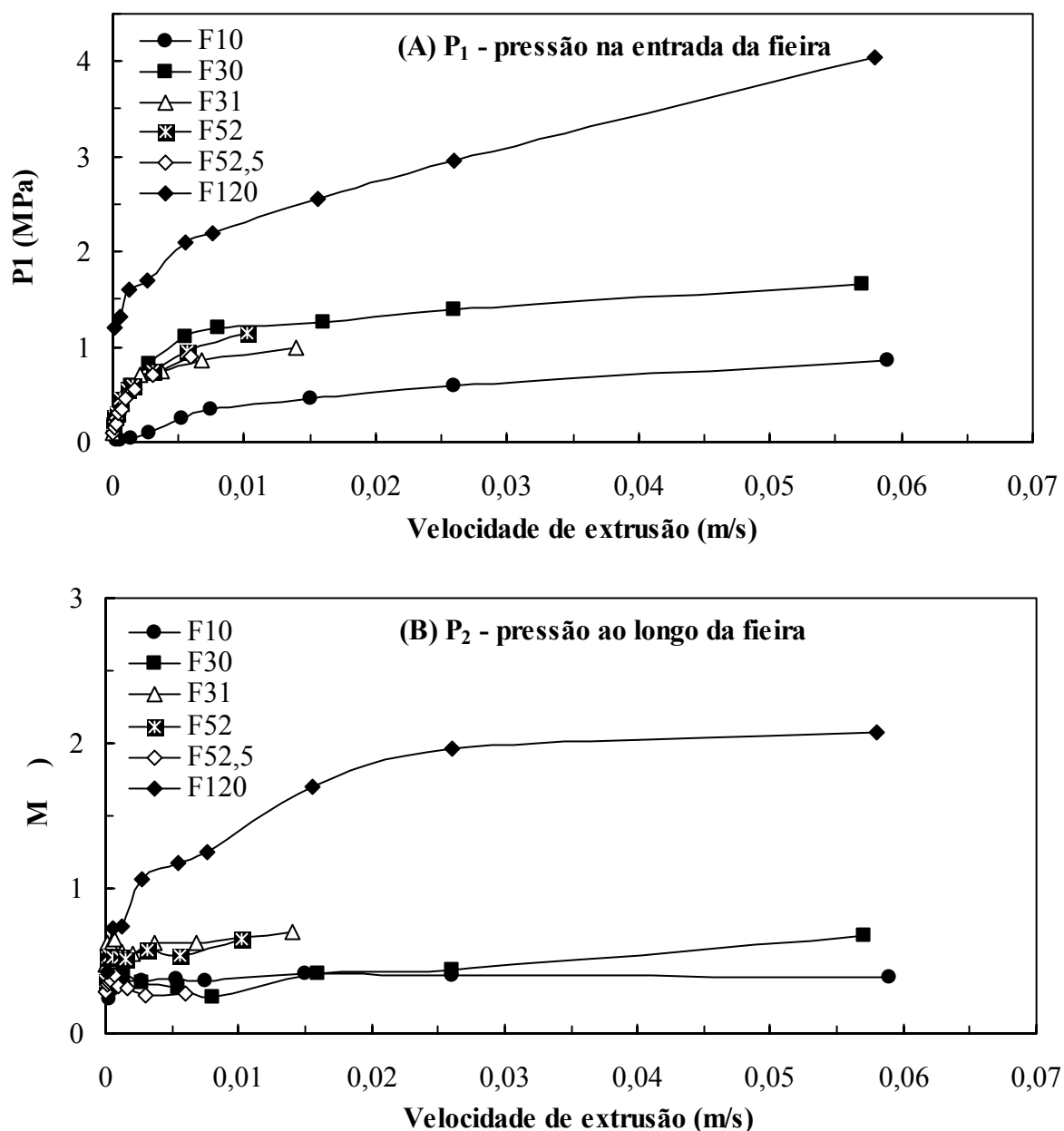


Figura 3.33 - Evolução da pressão na entrada da fieira (A) e ao longo da fieira (B) para a extrusão de 25LA/6P4L45,8H, através de diferentes fieiras, e em função da velocidade de extrusão.

A Figura 3.34 mostra a variação das diferentes pressões (pressão total  $P$ , na entrada da fieira  $P_1$ , e ao longo do comprimento da fieira  $P_2$ ) em duas fieiras, F30 e F120, com iguais geometrias de entrada mas comprimentos muito diferentes, cerca de 30 e 120 mm respectivamente. Como se pode observar, o aumento do comprimento da fieira tem interferência no valor das duas pressões parciais que envolvem a extrusão,  $P_1$  e  $P_2$ . No entanto na fieira mais curta (F30), as pressões  $P_2$  obtidas são proporcionalmente mais baixas, enquanto que  $P_1$  se aproxima da pressão total  $P$ . Por outras palavras, os resultados indicam que quanto maior o comprimento da fieira ( $L$ ), maior é a preponderância deste factor na evolução da pressão total de extrusão. No entanto, a um aumento de 4x no comprimento da fieira corresponde uma subida de cerca de 3x nos valores da pressão de extrusão, situação que poderá estar relacionada com a criação de um *filme deslizante*, ao longo de todo o comprimento  $L$  da fieira (como foi anteriormente referido no subcapítulo 1.3.1) e que favorece o fluxo através das paredes da fieira.

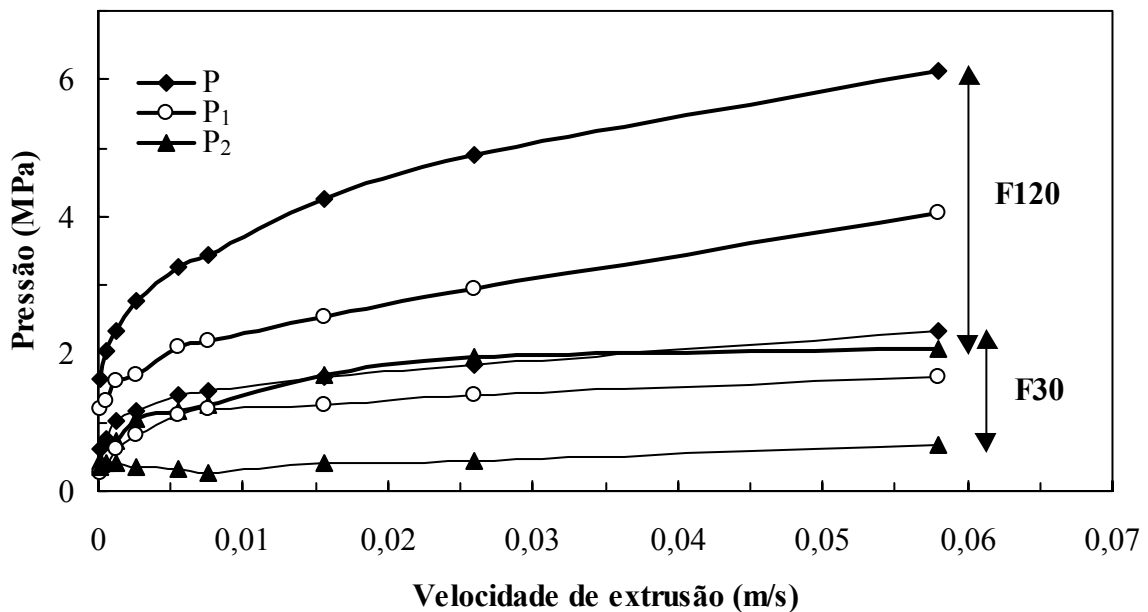


Figura 3.34 - Evolução da pressão total ( $P$ ), da pressão na entrada da fieira ( $P_1$ ) e da pressão ao longo do comprimento da fieira ( $P_2$ ) para as fieiras F30 e F120, em função da velocidade de extrusão. A pressão ao longo do comprimento da fieira foi calculada por diferença entre as outras duas:  $P_2 = P - P_1$ .

Para efectuar o ajuste matemático ao modelo de Benbow descrito no primeiro capítulo, foi necessário estabelecer as equações que definem o fluxo plástico em cada uma das fieiras

usadas. Dada a complexidade geométrica de cada fieira, definiram-se previamente as pressões parciais que compõem cada um dos valores  $P_1$  e  $P_2$ , tendo em consideração os respectivos desenhos. A Figura 3.35 mostra o esquema da fieira F30, onde, além das dimensões, são indicadas as diferentes pressões parciais que contribuem para a perda de pressão total entre a entrada e saída da fieira (de  $p_0$  a  $p_7$ ).

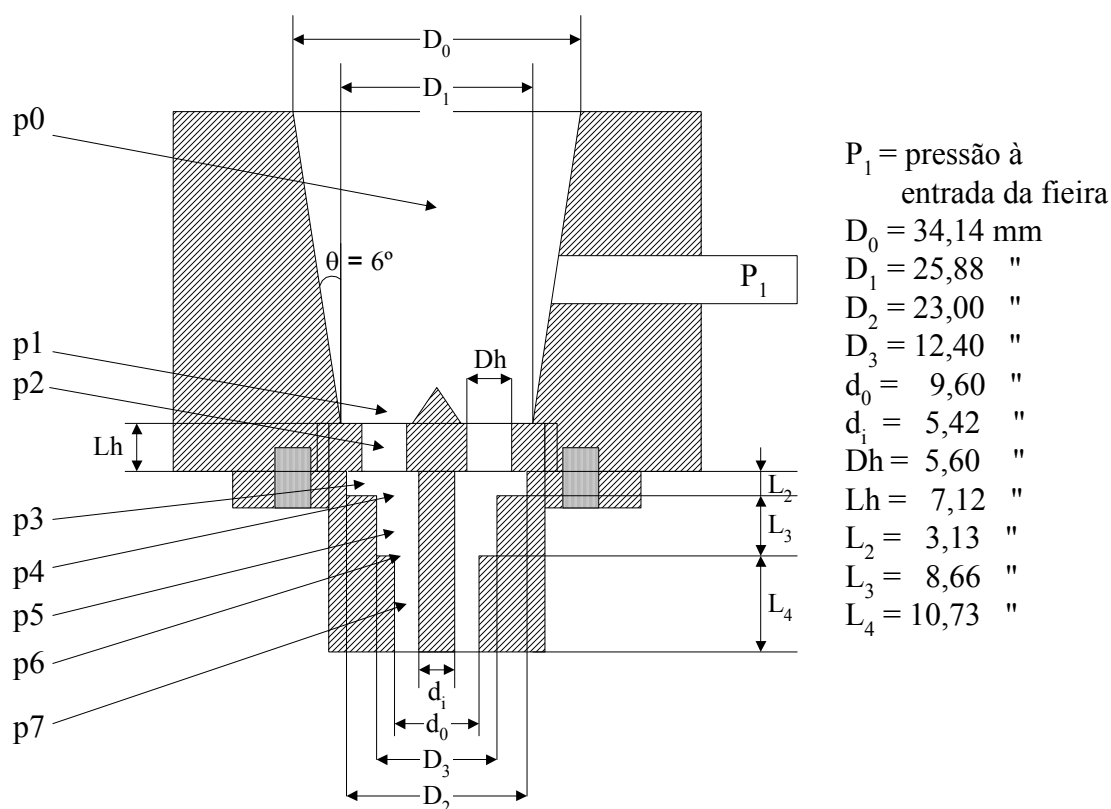


Figura 3.35 - Desenho esquemático da fieira F30 usada no fabrico de tubos ocos, com indicação das diferentes pressões parciais.

Aplicando as diferentes equações do modelo de Benbow, referidas anteriormente em 1.3 e que se ajustam às várias situações de perda de pressão durante a extrusão, é possível obter um conjunto de equações cuja soma define a pressão total ( $P$ ) que é necessário exercer para extrudir um tubo oco através da fieira F30, com os diâmetros interno e externo  $d_i$  e  $d_o$ , respectivamente.

Assim, para a perda de pressão na entrada cónica de F30, virá:

$$p_0 = 2 \left( \sigma_0 + \alpha V^n + \tau_0 \cotg \theta \right) \ln \left( \frac{D_0}{D_1} \right) + \beta V^m \cotg \theta \quad (3.1)$$

considerando depois a equação que define o fluxo plástico através de várias saídas (eq. 1. 36), tem-se:

$$p_1 = 2 \left( \sigma_0 + \alpha \left( \frac{4Q}{\pi Dh^2 N} \right)^n \right) \ln \left( \frac{D_1}{Dh \sqrt{N}} \right) \quad (3.2)$$

A perda de pressão sofrida pela pasta através dos N orifícios de diâmetro Dh e altura Lh (neste caso N = 4) será dada por:

$$p_2 = 4 \left( \tau_0 + \beta \left( \frac{4Q}{\pi Dh^2 N} \right)^m \right) \left( \frac{Lh}{Dh} \right) \quad (3.3)$$

Ao longo do canal mais largo da fieira, de área D<sub>2</sub>, a perda de pressão será:

$$p_3 = \left( \tau_0 + \beta V^m \right) \left( \frac{L_2 M_2}{A_2} \right) \quad (3.4)$$

A perda de pressão provocada pela deformação plástica da pasta, ao passar dos diâmetros D<sub>2</sub> para D<sub>3</sub>, será dada por:

$$p_4 = \ln \left( \frac{A_2}{A_3} \right) \left( \sigma_0 + \alpha V^n \right) \quad (3.5)$$

Ao longo do canal de diâmetro externo D<sub>3</sub>, a pressão exercida define-se por:

$$p_5 = \left( \tau_0 + \beta V^m \right) \left( \frac{4L_3}{D_3 - d_i} \right) \quad (3.6)$$



A perda de pressão originada pela deformação plástica no fluxo de pasta, ao passar dos diâmetros  $D_3$  para  $d_0$ , será:

$$p_6 = \ln \left( \frac{A_3}{A_4} \right) (\sigma_0 + \alpha V^n) \quad (3.7)$$

Finalmente, ao longo do canal de diâmetro externo  $d_0$  e interno  $d_i$ , a perda de pressão define-se por:

$$p_7 = (\tau_0 + \beta V^m) \left( \frac{4L_4}{d_0 - d_i} \right) \quad (3.8)$$

A equação completa que descreve a perda de pressão total quando o fluxo de pasta atravessa a feira F30 será então:

$$\begin{aligned} P_{F30} = P_1 + P_2 = p_0 + \dots + p_7 = \\ = \left[ 2 (\sigma_0 + \alpha V^n + \tau_0 \cotg \theta) \ln \left( \frac{D_0}{D_1} \right) + \beta V^m \cotg \theta \right] + \left[ 2 \left( \sigma_0 + \alpha \left( \frac{4Q}{\pi Dh^2 N} \right)^n \right) \ln \left( \frac{D_1}{Dh\sqrt{N}} \right) \right] + \\ + \left[ 4 \left( \tau_0 + \beta \left( \frac{4Q}{\pi Dh^2 N} \right)^m \right) \left( \frac{Lh}{Dh} \right) \right] + \left[ (\tau_0 + \beta V^m) \left( \frac{L_2 M_2}{A_2} \right) \right] + \left[ \ln \left( \frac{A_2}{A_3} \right) (\sigma_0 + \alpha V^n) \right] + \\ + \left[ (\tau_0 + \beta V^m) \left( \frac{4L_3}{D_3 - d_i} \right) \right] + \left[ \ln \left( \frac{A_3}{A_4} \right) (\sigma_0 + \alpha V^n) \right] + \left[ (\tau_0 + \beta V^m) \left( \frac{4L_4}{d_0 - d_i} \right) \right] \end{aligned} \quad (3.9)$$

Dadas as características geométricas da feira F120 (Tabela 3.12) a equação que descreve a perda de pressão total é praticamente a mesma, apenas diferindo no comprimento do último canal ( $L_4$ ). Assim sendo, a diferença entre as pressões totais da feira F120 e F30 será definida pela equação:

$$P_{F120} - P_{F30} = (\tau_0 + \beta V^m) \frac{4(L_{F120} - L_{F30})}{d_0 - d_i} \quad (3.10)$$

O ajuste matemático dos resultados experimentais pode ser realizado em duas etapas distintas. A primeira, denominada aqui por *ajuste principal*, pode ser efectuada para cada pasta a partir da equação anterior, que descreve a diferença de pressão entre as duas fieiras de desenho semelhante. Os resultados obtidos com a pasta 25LA/6P4L45,8H através da minimização pelo *método dos mínimos quadrados*, por iterações sucessivas (Tabela 3.13 e Figura 3.36) permitem determinar três dos parâmetros de Benbow:  $m$ ,  $\tau_0$  e  $\beta$ .

Tabela 3.13 - Resultados experimentais e calculados para a diferença de pressão total, entre as duas fieiras F30 e F120, e para a pasta 25LA/6P4L45,8H. Indica-se ainda a percentagem de erro.

Velocidade de extrusão $\times 10^3$ (m/s)	Resultados experimentais			Calculados	Erro (%)
	$P_{F30}$ (MPa)	$P_{F120}$ (MPa)	$\Delta P = P_{F120} - P_{F30}$ (MPa)	$\Delta P_c$ (MPa)	
0,3	0,612	1,631	1,019	1,070	5,04
0,5	0,753	2,050	1,297	1,167	9,97
1,3	1,012	2,338	1,326	1,371	3,40
2,7	1,179	2,761	1,581	1,595	0,88
5,5	1,411	3,276	1,865	1,888	1,23
8,0	1,456	3,446	1,990	2,085	4,75
16,0	1,664	4,249	2,586	2,546	1,56
26,0	1,835	4,907	3,072	2,961	3,59
57,0	2,323	6,119	3,796	3,849	1,38

Apesar de alguma maior dificuldade com o segundo ponto, onde o ajuste matemático efectuado a partir da equação 3.10 mostra um erro na ordem de 10%, os restantes resultados apresentam erros inferiores ou iguais a 5%, o que se pode considerar bastante aceitável, atendendo a alguns ajustes apresentados por outros autores (p.ex. Liang e Blackburn<sup>22</sup> indicam erros compreendidos entre 15 - 27%, para alguns tipos de pastas). A Figura 3.36 confirma a concordância conseguida entre os valores experimentais (pontos) e os calculados através da equação 3.10 (linha). Os valores dos parâmetros de Benbow obtidos com esta primeira etapa de ajuste foram:  $m = 0,43$ ,  $\tau_0 = 9091$  Pa e  $\beta = 126007$  [Pa (s.m<sup>-1</sup>)<sup>0,43</sup>].

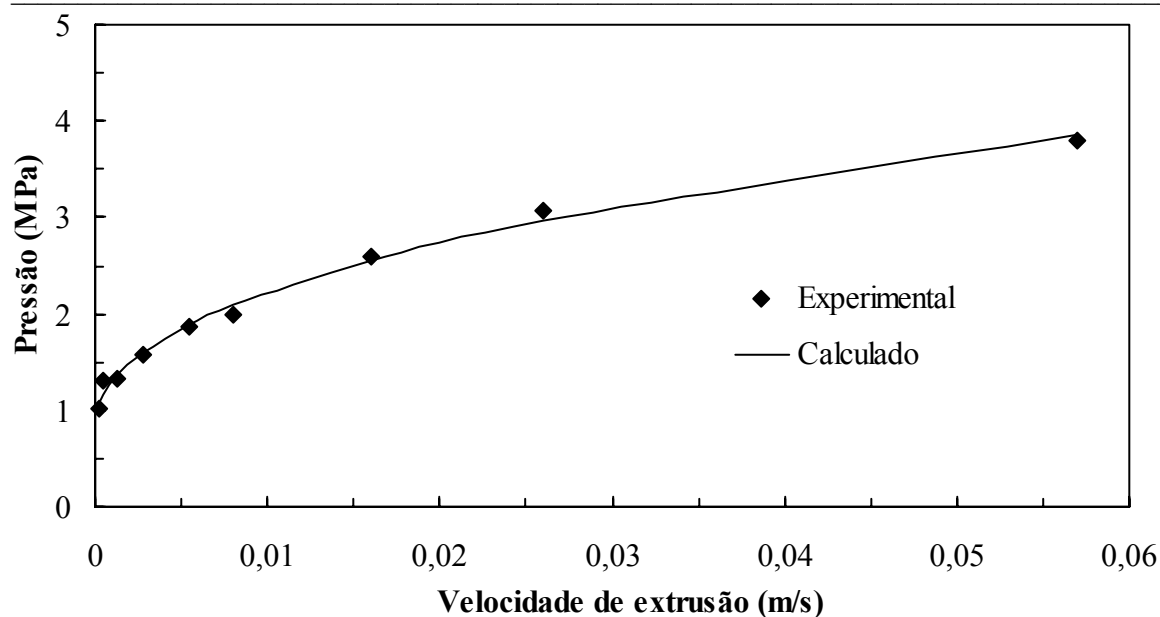


Figura 3.36 - Representação gráfica do ajuste matemático para 25LA/6P4L45,8H (por aplicação do método dos mínimos quadrados) à evolução experimental das diferenças de pressão total, entre as fieiras F120 e F30.

Fixando posteriormente os valores de  $m$ ,  $\tau_0$  e  $\beta$ , efectuou-se um *segundo ajuste* sobre os resultados experimentais de uma das duas fieiras, como forma de calcular os restantes dois parâmetros de Benbow em falta:  $n$  e  $\alpha$ . Na maioria dos casos optou-se por efectuar este segundo ajuste com os resultados de F30. Para a pasta em estudo 25LA/6P4L45,8H os resultados do segundo ajuste encontram-se na Tabela 3.14 e Figura 3.37.

Tabela 3.14 - Resultados experimentais e calculados da pressão na fieira F30, durante a extrusão de 25LA/6P4L45,8H, com indicação da percentagem de erro.

Velocidade de extrusão $\times 10^3$ (m/s)	Resultados experimentais	Calculados	Erro (%)
	P (MPa)	Pc (MPa)	
0,3	0,612	0,772	26,12
0,5	0,753	0,840	11,59
1,3	1,012	0,976	3,54
2,7	1,179	1,117	5,33
5,5	1,411	1,291	8,50
8,0	1,456	1,405	3,47
16,0	1,664	1,663	0,02
26,0	1,835	1,888	2,93
57,0	2,323	2,352	1,25

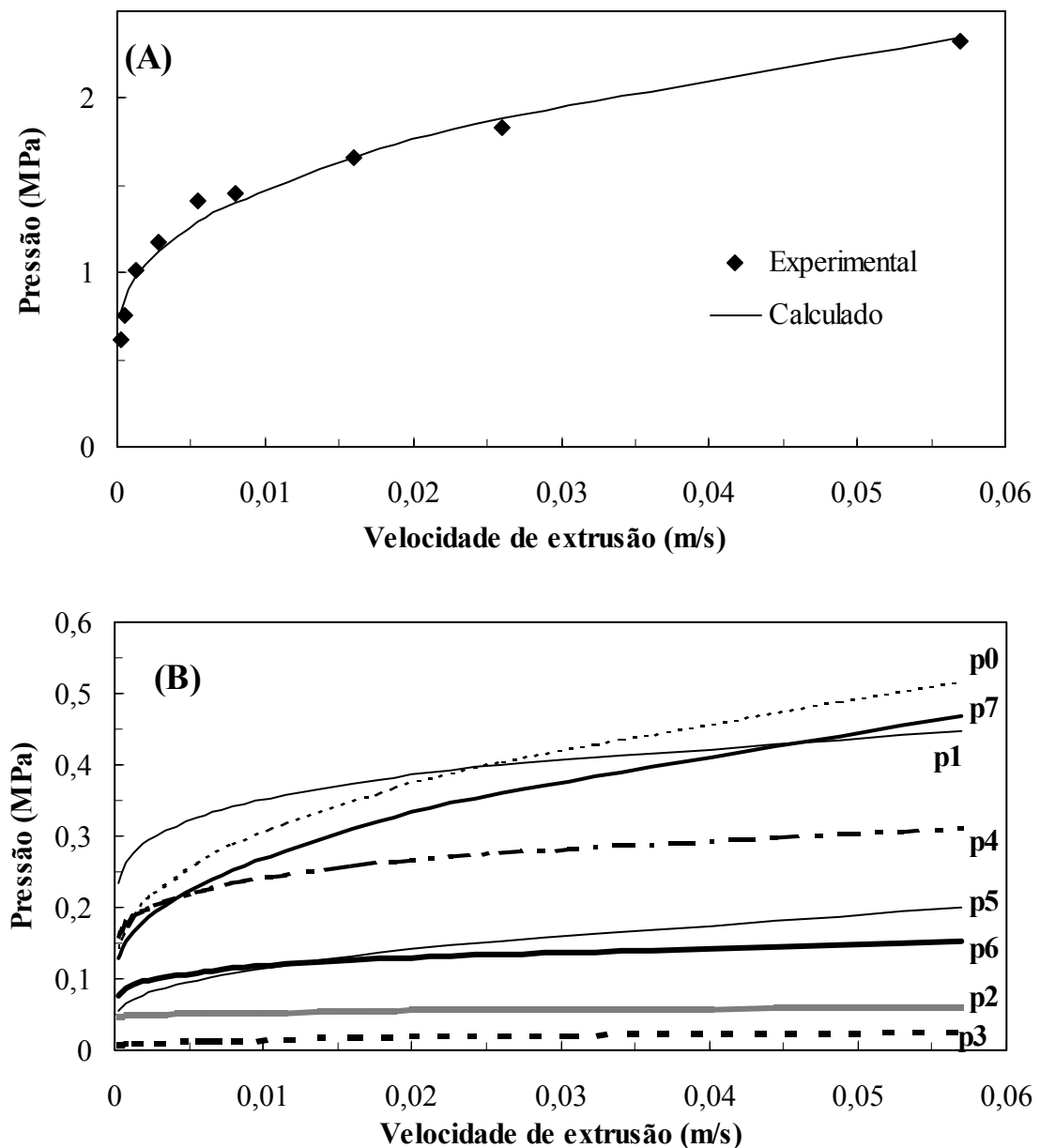


Figura 3.37 - Representação gráfica dos resultados do segundo ajuste matemático (efectuado por intermédio da equação 3.9 e por aplicação do método dos mínimos quadrados) à evolução da pressão total, durante a extrusão de 25LA/6P4L45,8H através da fieira F30. Resultado final do ajuste (A) e resultados parciais calculados das diferentes componentes de pressão (B).

Os resultados obtidos indicam que o modelo de Benbow, no caso da fieira F30 descrito pela equação 3.9, se adapta bem ao comportamento do fluxo plástico da pasta

25LA/6P4L45,8H, durante a extrusão de tubos ocos. O ajuste final, Figura 3.37-A e Tabela 3.14, mostra que as maiores dificuldades de acerto surgem com os dois primeiros pontos (com percentagens de erro mais elevadas, cerca de 26 e 11 %) correspondentes a velocidades mais reduzidas (velocidades de êmbolo de 1 e 2 mm/min) onde os erros experimentais de leitura da velocidade de extrusão e de detecção das pressões envolvidas se esperam maiores. Por outro lado, fluxos rápidos de pasta através da câmara de extrusão e da fieira dão origem a maiores pressões, maiores forças de atrito entre a pasta e os vários componentes metálicos da fieira e, conseqüentemente, melhor homogeneidade da pasta na zona da entrada e ao longo da fieira, o que poderá ter contribuído também para a obtenção de resultados mais fiáveis, nos ensaios realizados a maior velocidade.

A Figura 3.37-B mostra a resposta do modelo matemático para cada uma das pressões parciais existentes (na entrada e ao longo da fieira F30) e indicadas na Figura 3.35. É interessante verificar que, segundo o modelo de Benbow, a contribuição de cada pressão parcial para a pressão total é significativamente diferente. Claramente as pressões com maior contribuição são  $p_0$ ,  $p_1$  e  $p_7$ , ou seja, as pressões exercidas na entrada e na saída da fieira. À entrada, porque é nessa zona que surgem as maiores deformações do fluxo plástico, devido ao estrangulamento provocado pela conicidade da entrada ( $p_0$ ), pela deformação causada à entrada dos estreitos orifícios e pelo surgimento do prisioneiro central ( $p_1$ ). A elevada pressão exercida na saída deve-se apenas à redução da espessura do extrudido (menor diferença entre diâmetros e conseqüente diminuição da área de extrusão). As pressões de menor contribuição são  $p_3$  e  $p_2$ , atribuíveis à zona com maior diferença entre diâmetro interno e externo (maior área de extrusão) e ao fluxo através da zona definida pelos 4 orifícios de reduzida altura ( $L_h = 7,12$  mm), respectivamente.

Os valores dos dois parâmetros em falta,  $n$  e  $\alpha$ , foram obtidos por intermédio deste segundo ajuste. Desta forma, o conjunto de parâmetros definidos pelo modelo de Benbow são, para esta pasta, os seguintes:

$$\begin{aligned} n &= 0,28 & \alpha &= 0,46 \text{ [MPa (s.m}^{-1}\text{)}^{0,28}] \\ m &= 0,43 & \beta &= 0,13 \text{ [MPa (s.m}^{-1}\text{)}^{0,43}] & \tau_0 &= 0,00909 \text{ MPa} . \end{aligned}$$

Considerando os valores referidos por outros investigadores e anteriormente apresentados na Tabela 1.6, pode-se concluir que os cinco parâmetros de ajuste se situam na gama dos obtidos por Das et al<sup>21</sup>.

Aplicando ainda a equação 1.16 e considerando que  $\sigma_0 = 0,06$  MPa (Tabela 3.9) o coeficiente de fricção,  $\mu$ , para a pasta 25LA/6P4L45,8H, assumirá então um valor de 0,152. Embora este valor seja próximo do referido em outros trabalhos (ver Tabela 1.6) pode considerar-se elevado, o que poderá reflectir uma menor apetência deste tipo de pasta para extrusão.

Considerando agora a fieira F120 e aplicando os cinco parâmetros de Benbow determinados pelos ajustes matemáticos efectuados anteriormente para F30 (isto porque, segundo este modelo, estes parâmetros são independentes de factores geométricos do processo de extrusão, como por exemplo: ângulos de cone, comprimentos e diâmetros das fieiras, etc.) o resultado do ajuste obtido, Figura 3.38, pode ser considerado fiável. Confirma-se mais uma vez a aplicabilidade do modelo de Benbow (com percentagens de erro entre 0,5 - 10%).

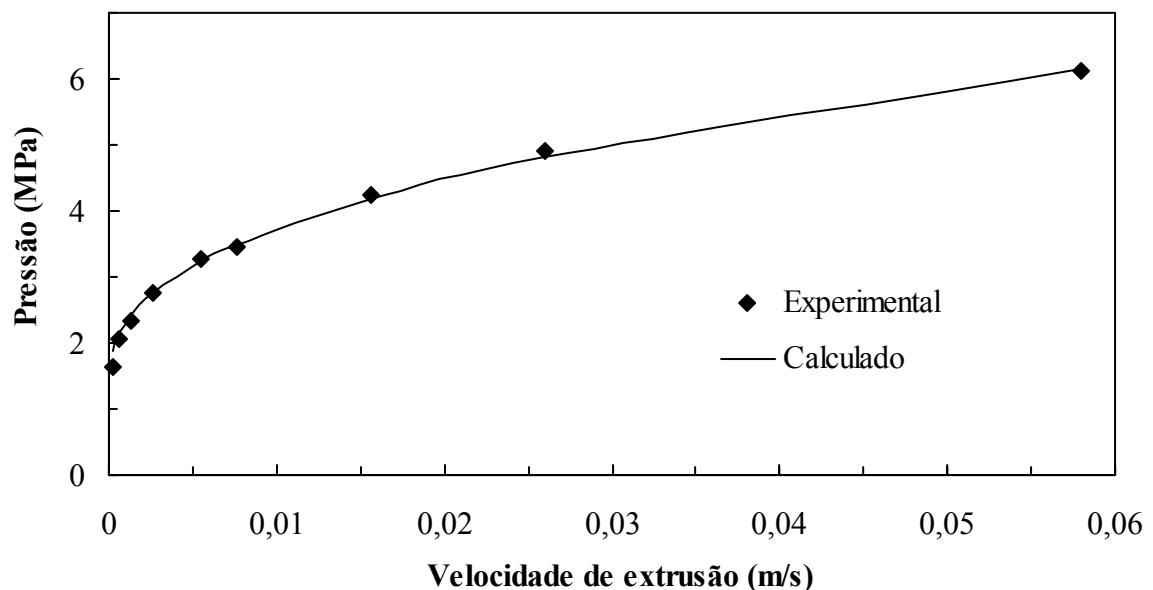
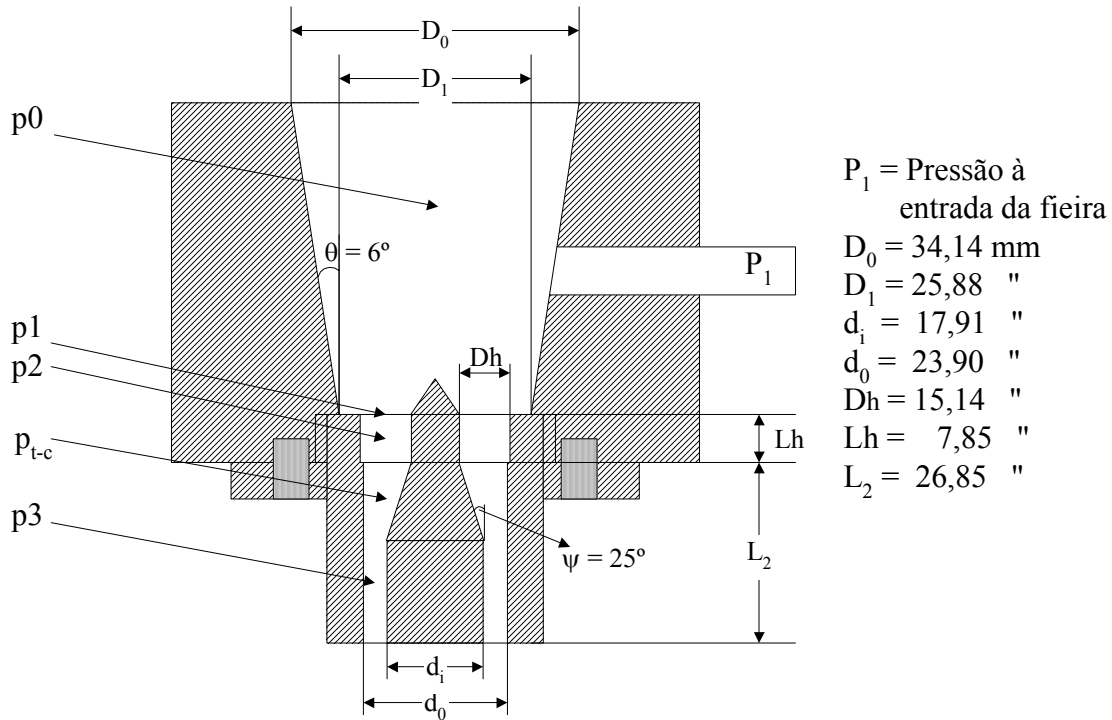


Figura 3.38 - Representação gráfica dos resultados experimentais e extrapolados (por intermédio da equação 3.9) à evolução da pressão total, durante a extrusão de 25LA/6P4L45,8H através da fieira F120.  $n = 0,28$ ;  $\alpha = 0,46$  [MPa (s.m<sup>-1</sup>)<sup>0,28</sup>];  $m = 0,43$ ;  $\beta = 0,13$  [MPa (s.m<sup>-1</sup>)<sup>0,43</sup>];  $\tau_0 = 0,00909$  MPa.

Considere-se agora a fieira F31, esquematicamente descrita na Figura 3.39. Como se pode verificar, embora englobe menor número de perdas parciais de pressão, este tipo de fieira

possui forma tronco-cónica antes da zona de saída ( $p_{t-c}$ ), situação até agora não resolvida matematicamente pelo modelo de Benbow. Para essa zona considerou-se como primeira



aproximação uma geometria idêntica à da saída.

Figura 3.39 - Desenho esquemático da fieira F31 usada no fabrico de tubos ocos, com indicação das diferentes pressões parciais.

Como consequência, tendo em consideração as várias aplicações do modelo de Benbow e seguindo uma sequência idêntica à apresentada para F30, a equação que descreve a perda de pressão total do fluxo de pasta ao atravessar a fieira F31, será:

$$P_{F31} = p_0 + p_1 + p_2 + p_3 = \left[ 2 \left( \sigma_0 + \alpha V^n + \tau_0 \cotg \theta \right) \ln \left( \frac{D_0}{D_1} \right) + \beta V^m \cotg \theta \right] +$$

$$\left[ 2 \left( \sigma_0 + \alpha \left( \frac{4Q}{\pi D_h^2 N} \right)^n \right) \ln \left( \frac{D_1}{D_h \sqrt{N}} \right) \right] + \left[ 4 \left( \tau_0 + \beta \left( \frac{4Q}{\pi D_h^2 N} \right)^m \right) \left( \frac{L_h}{D_h} \right) \right] +$$

$$\left[ \left( \tau_0 + \beta V^m \right) \left( \frac{4L_2}{d_0 - d_i} \right) \right] \quad (3.11)$$

Os resultados dos ajustes matemáticos efectuados a partir da equação 3.11 visualizam-se na Figura 3.40.

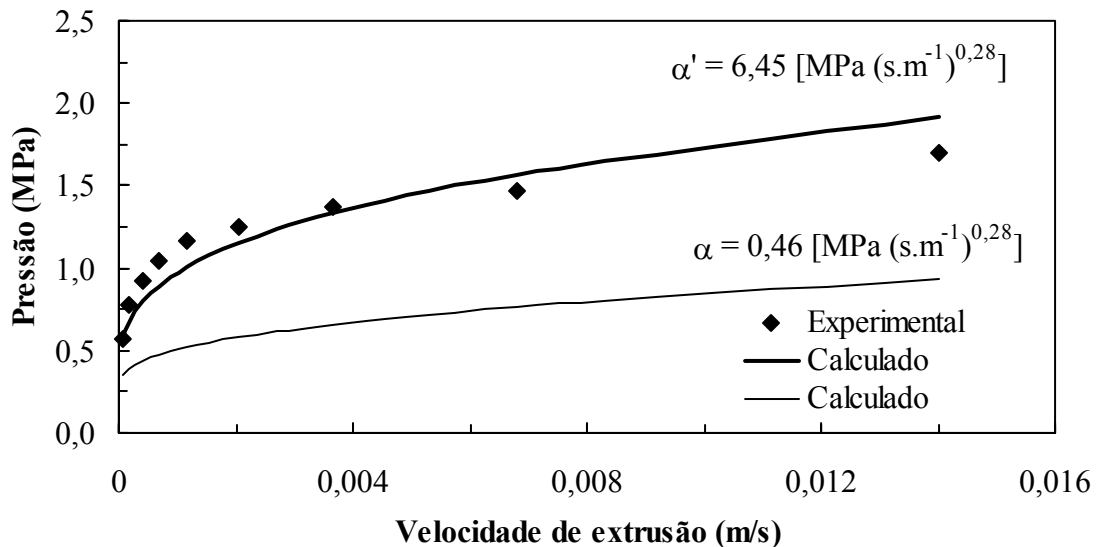


Figura 3.40 - Representação gráfica dos resultados experimentais e de dois ajustes matemáticos (efectuados por intermédio da equação 3.11) à evolução da pressão total, durante a extrusão de 25LA/6P4L45,8H através da fieira F31. Foram usados dois valores de  $\alpha$  com  $n = 0,28$ ;  $m = 0,43$ ;  $\beta = 0,13$  [MPa (s.m<sup>-1</sup>)<sup>0,43</sup>];  $\tau_0 = 0,00909$  MPa.

Como se pode constatar, a aplicação do conjunto dos cinco parâmetros de Benbow obtidos anteriormente mostrou-se desajustada, embora a configuração da curva seja semelhante, o que indica valores de  $n$  e  $m$  aparentemente correctos. Uma vez que a existência deste desajuste se deve, previsivelmente, à zona tronco-cónica no prisioneiro central da fieira, admitiu-se que o parâmetro mais sensível a esta situação era o *factor de velocidade de fluxo convergente*,  $\alpha$  (uma vez que se espera uma deformação do fluxo plástico provocada pela presença do tronco de cone). Fixando então os restantes quatro parâmetros e efectuando um novo ajuste sobre os resultados experimentais obteve-se um novo valor para o *factor de velocidade de fluxo convergente*, cerca de 14 vezes maior:  $\alpha' = 6,45$  [MPa (s.m<sup>-1</sup>)<sup>0,28</sup>]. A maior “obstrução”, causada ao fluxo de pasta pela existência do tronco de cone, justifica o valor superior de  $\alpha'$  comparativamente ao determinado pelos ajustes anteriores.

Relativamente à fieira F52,5, esquematicamente descrita na Figura 3.41, verificam-se duas situações não resolvidas matematicamente. Uma logo na zona de entrada da fieira com a



existência de um cone central, para divisão prévia do fluxo de pasta (evitando a existência de uma zona morta junto ao prisioneiro central), e uma segunda zona com um tronco de cone localizado no meio do prisioneiro, idêntico a F31.

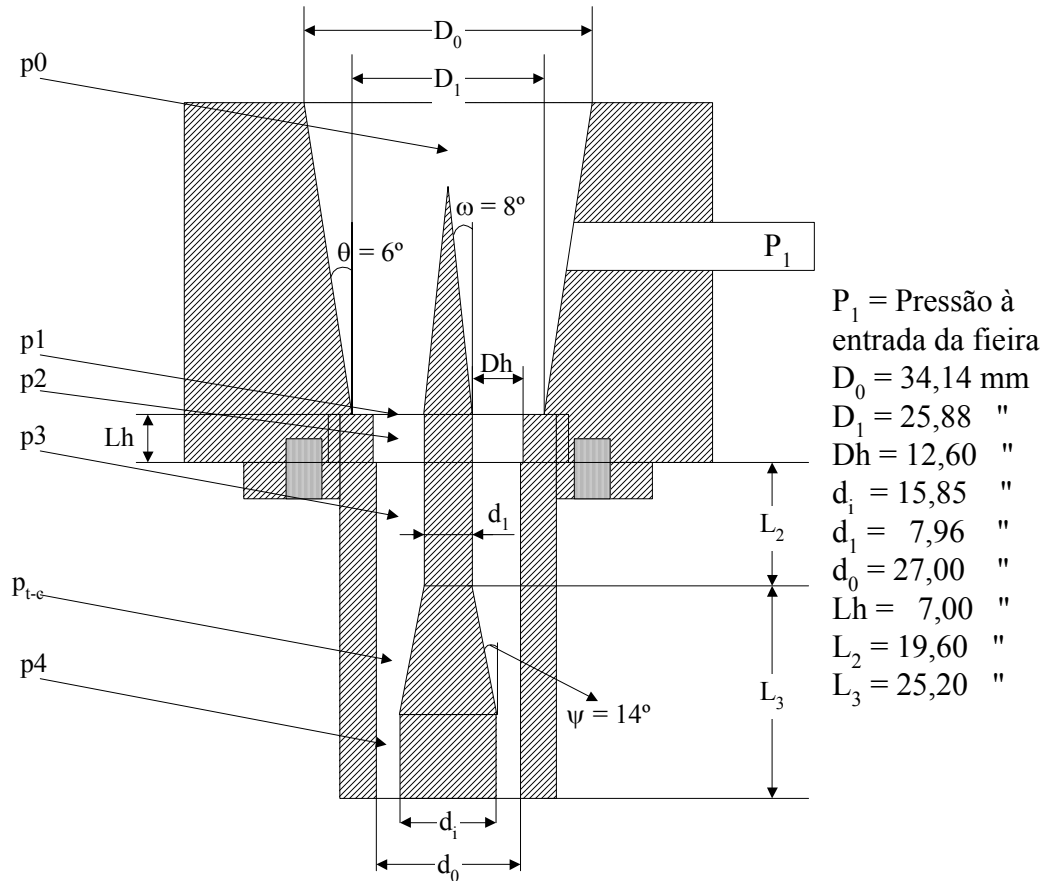


Figura 3.41 - Desenho esquemático da fieira F52,5 usada no fabrico de tubos ocios, com indicação das diferentes pressões parciais.

Seguindo um procedimento idêntico ao efectuado para as fieiras já analisadas, a equação que descreve a perda de pressão total do fluxo de pasta ao atravessar a fieira F52,5, é:

$$\begin{aligned}
 P = p_0 + p_1 + p_2 + p_3 + p_4 = & \left[ 2 \left( \sigma_0 + \alpha V^n + \tau_0 \cotg \theta \right) \ln \left( \frac{D_0}{D_1} \right) + \beta V^m \cotg \theta \right] + \\
 & \left[ 2 \left( \sigma_0 + \alpha \left( \frac{4Q}{\pi D_h^2 N} \right)^n \right) \ln \left( \frac{D_1}{D_h \sqrt{N}} \right) \right] + \left[ 4 \left( \tau_0 + \beta \left( \frac{4Q}{\pi D_h^2 N} \right)^m \right) \left( \frac{L_h}{D_h} \right) \right] + \\
 & \left[ \left( \tau_0 + \beta V^m \right) \left( \frac{4L_2}{d_0 - d_i} \right) \right] + \left[ \left( \tau_0 + \beta V^m \right) \left( \frac{4L_3}{d_0 - d_i} \right) \right]
 \end{aligned} \quad (3.12)$$

Os resultados dos ajustes matemáticos, efectuados através da equação 3.12, encontram-se na Figura 3.42. Também neste caso, a aplicação simples dos parâmetros de Benbow anteriormente determinados revelou-se insuficiente para se obter um bom ajuste. Fixando novamente quatro parâmetros ( $n$ ,  $m$ ,  $\beta$  e  $\tau_0$ ) e efectuando um novo ajuste obteve-se um novo valor para o *factor de velocidade de fluxo convergente*:  $\alpha' = 4,25 \text{ [MPa (s.m}^{-1})^{0,28}]$ . A ligeira diminuição deste novo  $\alpha'$ , relativamente ao registado para F31, reflecte, aparentemente, a existência de uma maior área de extrusão e um ângulo na zona tronco-cónica inferior em F52,5 ( $14^\circ$  contra  $25^\circ$  em F31).

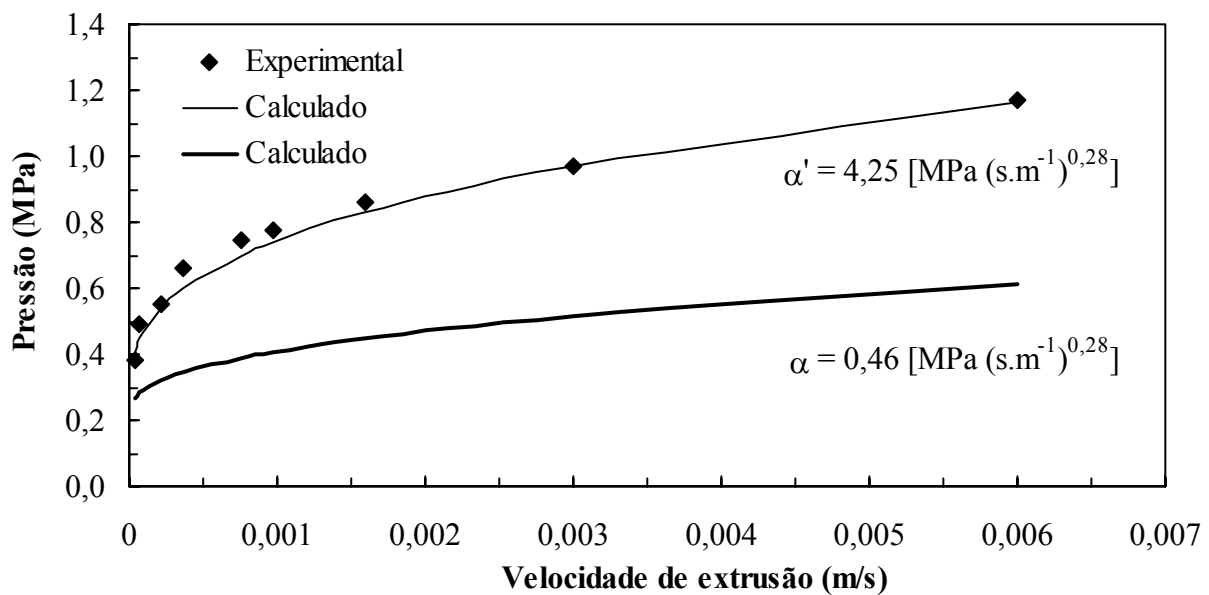


Figura 3.42 - Representação gráfica dos resultados experimentais e de dois ajustes matemáticos (efectuados por intermédio da equação 3.12) à evolução da pressão total, durante a extrusão de 25LA/6P4L45,8H através da fieira F52,5. Foram usados dois valores de  $\alpha$  com  $n = 0,28$ ;  $m = 0,43$ ;  $\beta = 0,13 \text{ [MPa (s.m}^{-1})^{0,43}]$ ;  $\tau_0 = 0,00909 \text{ MPa}$ .

Considerando agora a fieira F52, com uma configuração muito semelhante a F52,5 mas com menor área de extrusão (ver Tabela 3.12) e aplicando, por isso mesmo, a equação 3.12, obtiveram-se os resultados apresentados na Figura 3.43.

Como se esperava, a aplicação simples dos parâmetros de Benbow inicialmente determinados mostrou-se inadequada. Dada a semelhança geométrica entre as fieiras F52,5 e F52, o valor de  $\alpha'$  determinado com o segundo ajuste para a primeira ( $\alpha' = 4,25 \text{ [MPa$

( $\text{s.m}^{-1})^{0,28}$ ]) permite obter um bom ajuste também neste caso (Figura 3.43). Contudo, agora os valores da pressão são superiores.

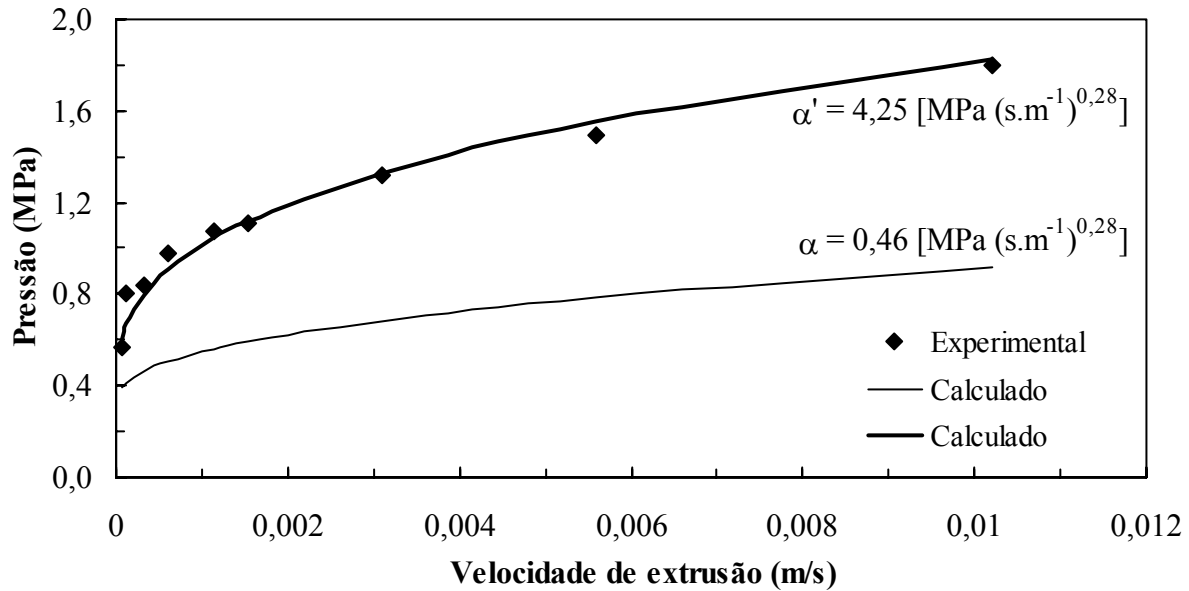


Figura 3.43 - Representação gráfica dos resultados experimentais e de dois ajustes matemáticos (efectuados por intermédio da equação 3.12) à evolução da pressão total, durante a extrusão de 25LA/6P4L45,8H através da fieira F52. Foram usados dois valores de  $\alpha$  com  $n = 0,28$ ;  $m = 0,43$ ;  $\beta = 0,13$  [ $\text{MPa (s.m}^{-1})^{0,43}$ ];  $\tau_0 = 0,00909$  MPa.

Importa agora avaliar o comportamento registado durante a extrusão de tubos maciços através da fieira F10, que esquematicamente se apresenta na Figura 3.44. Seguindo um raciocínio idêntico ao efectuado para as fieiras anteriores, a equação que descreve a perda de pressão total do fluxo de pasta ao atravessar a fieira F10, será:

$$P = p_0 + p_1 + p_2 + p_3 = \left[ 2 \left( \sigma_0 + \alpha V^n + \tau_0 \cotg \theta \right) \ln \left( \frac{D_0}{D_1} \right) + \beta V^m \cotg \theta \right] + \left[ \left( \sigma_0 + \alpha V^n \right) \ln \left( \frac{A_1}{A_2} \right) \right] + \left[ 2 \left( \sigma_0 + \alpha V^n + \tau_0 \cotg \Phi \right) \ln \left( \frac{D_1}{D_3} \right) + \beta V^m \cotg \Phi \right] + \left[ 4 \left( \tau_0 + \beta V^m \right) \left( \frac{L_3}{D_3} \right) \right] \quad (3.13)$$

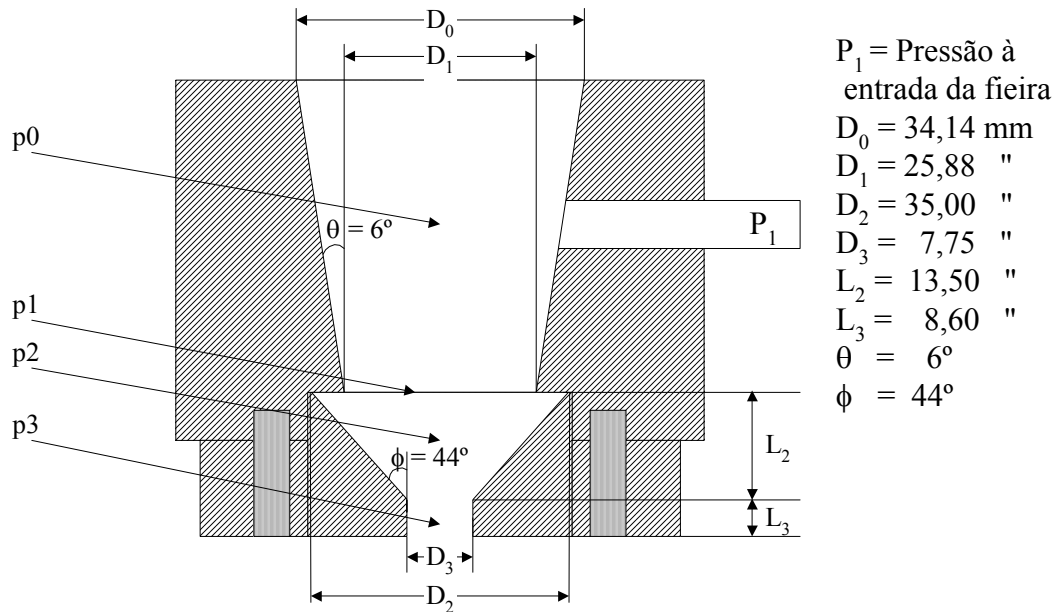


Figura 3.44 - Desenho esquemático da fieira F10 usada no fabrico de tubos maciços, com indicação das diferentes pressões parciais.

O resultado da aplicação da equação 3.13, aos resultados obtidos durante a extrusão da pasta 25LA/6P4L45,8H através à fieira F10, encontra-se na Figura 3.45.

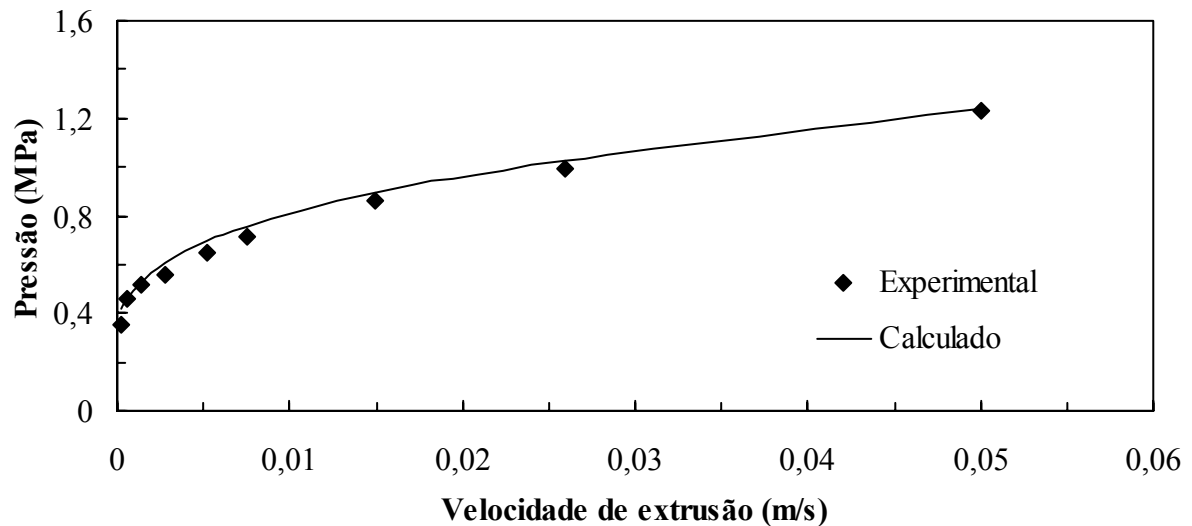


Figura 3.45 - Representação gráfica dos resultados experimentais e do ajuste matemático (mediante uso da equação 3.13) à evolução da pressão total, durante a extrusão de 25LA/6P4L45,8H através da fieira F10 (tubos maciços).  $n = 0,28$ ;  $m = 0,43$ ;  $\alpha = 0,46$  [MPa (s.m<sup>-1</sup>)<sup>0,28</sup>];  $\beta = 0,13$  [MPa (s.m<sup>-1</sup>)<sup>0,43</sup>];  $\tau_0 = 0,00909$  MPa.

Uma vez que neste caso não existem situações de perda de pressão não descritas matematicamente pelo modelo de Benbow, o ajuste obtido é bastante aceitável (com erros compreendidos entre 1,8 - 18 %) como se pode constatar pelo posicionamento da curva calculada através da equação 3.13.

Na Figura 3.46 pode-se observar a evolução de cada pressão parcial, calculada através da equação 3.13, em função da velocidade de extrusão. Verifica-se que, analogamente a F30 (Figura 3.37-B), as pressões exercidas nas zonas de estreitamento cónico  $p_0$  e  $p_2$  são as que mais contribuem para a perda total de pressão. Curiosamente, o resultado obtido para  $p_1$ , pressão que define a deformação sofrida pelo fluxo de pasta ao passar da área  $A_1$  para  $A_2$ , traduz uma depressão, o que não deixa de ser concordante com a geometria do conjunto *anel de entrada e fieira*, em que  $A_1 < A_2$  (Figura 3.44). Neste caso, a pressão de saída ( $p_3$ ) tem uma contribuição relativamente pequena, dado o reduzido comprimento desta zona ( $L_3 = 8,60$  mm).

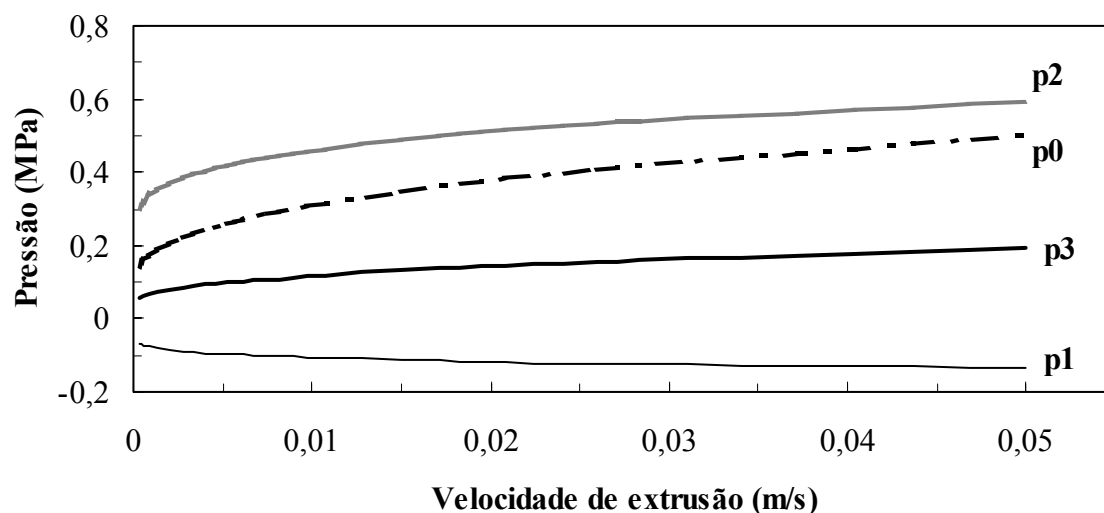


Figura 3.46 - Representação da evolução das quedas parciais de pressão calculadas para F10 (equação 3.13).

A Figura 3.47 compara o comportamento durante a extrusão de diferentes pastas com base em 25LA, através da evolução da pressão na entrada da fieira ( $P_1$ ), no interior da fieira ( $P_2$ ) e da pressão total ( $P$ ). Tendo como base de comparação a composição 25LA/6P4L45,8H, detalhadamente caracterizada em termos de extrusão, avaliaram-se os comportamentos evidenciados pelas seguintes pastas: 25LA sem aditivos e com 45,8% de humidade (25LA/SemAdit45,8H), com um aumento do teor de plastificante (25LA/8P4L45,0H) e

ainda com a substituição da diatomite por areia e com 34,5% de humidade (25LA-a/6P4L34,5H).

Dadas as particularidades geométricas de algumas das feiras usadas que, como se demonstrou, condicionam os ajustes matemáticos e os respectivos valores dos parâmetros de Benbow, discutem-se apenas os resultados relativos às feiras F30 e F120.

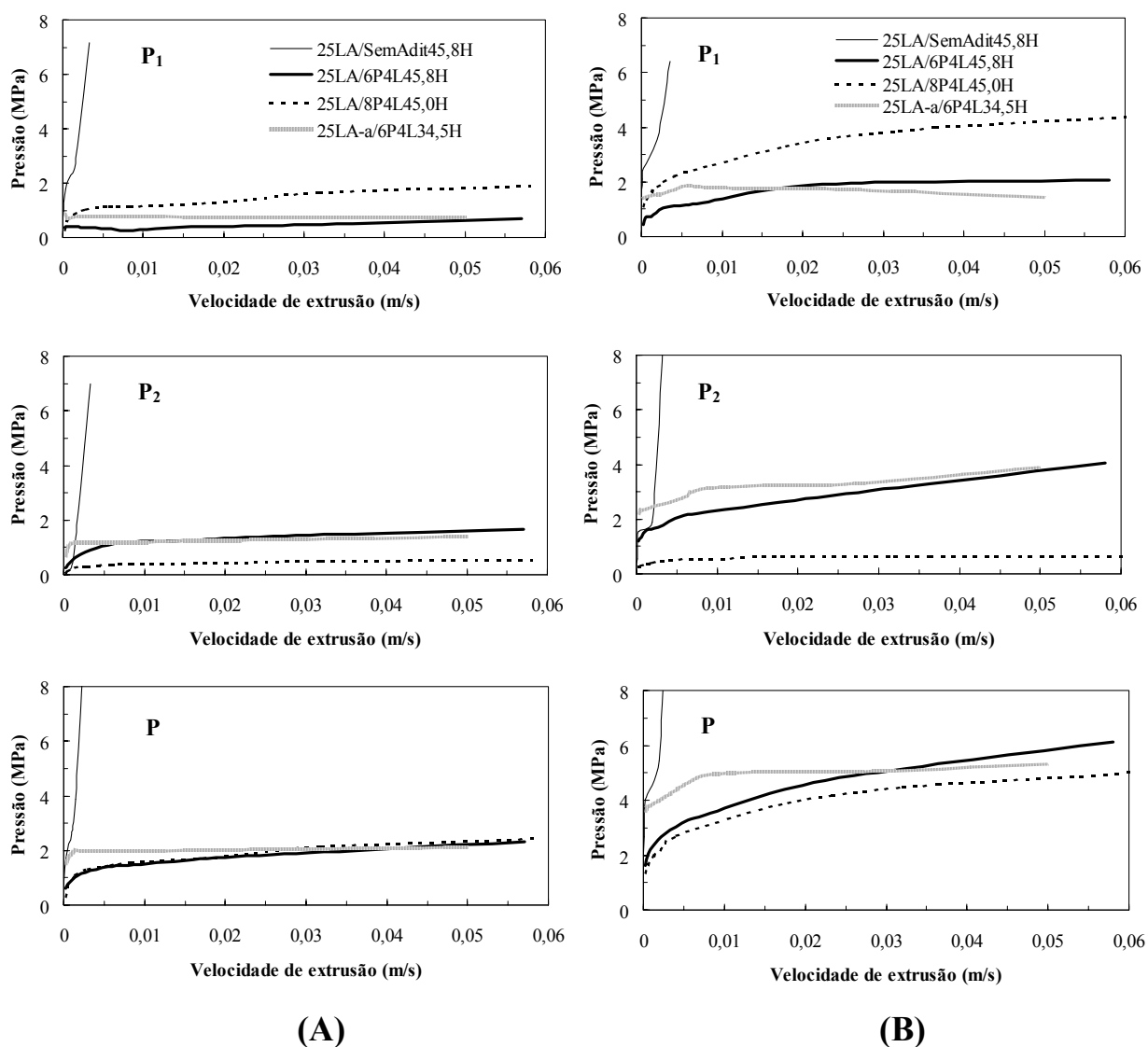


Figura 3.47 - Representação da evolução da pressão à entrada da fieira ( $P_1$ ), no interior da fieira ( $P_2$ ) e da pressão total ( $P$ ), para a extrusão de diferentes pastas com base em 25LA e através de duas feiras, F30 (A) e F120 (B).

Da análise dos diferentes gráficos da Figura 3.47 observa-se que a pasta 25LA sem adição de plastificante e lubrificante apresenta reduzida apetência para extrusão, evidenciando

uma subida rápida das diferentes pressões, como consequência da segregação de fase líquida (observada durante o ensaio, sobretudo com as maiores velocidades de êmbolo) e pela ausência total de materiais que auxiliem o deslizamento e convergência do fluxo de pasta ao longo da fieira. Apesar das elevadas pressões desenvolvidas, os ensaios efectuaram-se sempre com reduzidas velocidades de extrusão, o que revela grandes dificuldades de deslizamento do fluxo ao longo das paredes internas da fieira.

A pasta mais aditivada, com 8% de plastificante PS1 e 4% de lubrificante O59, mostra ser a que desenvolve valores inferiores de pressão total, o que indicia uma melhor extrudibilidade, como seria de esperar. No entanto, esse resultado é aparentemente conseguido à custa de uma pressão muito reduzida no interior da fieira, uma vez que à entrada da fieira a evolução da pressão é uma das mais elevadas. Este resultado sugere que o plastificante actua essencialmente sobre as deformações do fluxo plástico no interior das fieiras e muito pouco sobre o avanço do fluxo na zona de entrada (próximo de um “fluxo diferencial laminar”, dado o baixo ângulo de cone da entrada).

Os comportamentos registados durante a extrusão das diferentes pastas 25LA, com as fieiras F30 e F120, mostraram ser muito semelhantes, embora para a segunda se registem sempre maiores valores de pressão, uma vez que esta fieira é cerca de 4x mais longa.

Finalmente, a pasta com areia (25LA-a/6P4L34,5H) apresenta uma extrudibilidade muito próxima da pasta 25LA/6P4P45,8H, principalmente para elevadas velocidades de extrusão, embora necessite apenas de 34,5 % de humidade para o mesmo teor de aditivos. A necessidade de um menor teor de humidade, imputável apenas à substituição da diatomite pela areia, confirma o carácter higroscópico das partículas de diatomite e aproxima esta composição dos valores de humidade frequentes nas pastas plásticas industriais (18 - 25%). Por outro lado, a utilização da areia parece provocar uma diminuição da velocidade de extrusão e uma subida rápida das diferentes pressões na fase inicial do ensaio, provavelmente devido ao facto da pasta 25LA-a possuir uma granulometria média mais elevada (ver Figura 3.4) que, conjuntamente com a forma mais angulosa dos grãos de areia, dão origem a um maior grau de rugosidade da pasta e a um previsível aumento do coeficiente de fricção (ver subcapítulo 1.3.1).

A Figura 3.48 compara os resultados experimentais da pressão total e respectivos ajustes matemáticos obtidos para as pastas com areia (25LA-a/6P4L34,5H) e com maior teor de

plastificante (25LA/8P4L45,0H). Os cálculos efectuados basearam-se nas equações anteriormente descritas.

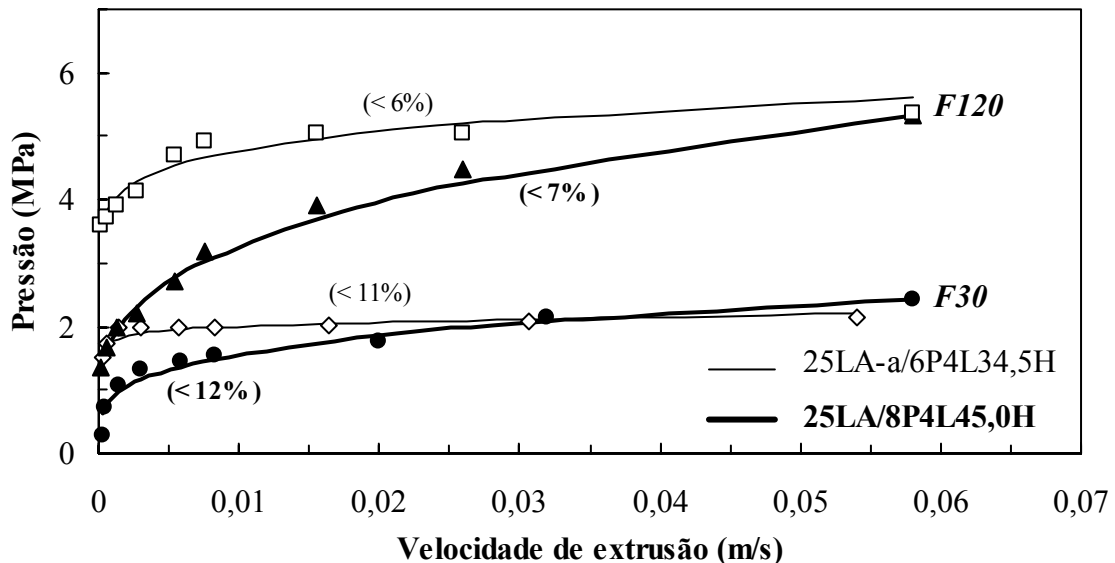


Figura 3.48 - Comparação dos resultados experimentais em termos de pressão total e obtidos por ajuste matemático, para as pastas 25LA-a/6P4L34,5H e 25LA/8P4L45,0H, usando as fieiras F30 e F120. Os pontos referem-se aos valores experimentais e as linhas aos respectivos ajustes matemáticos (com indicação da percentagem máxima de erro, entre parêntesis).

O rigor dos ajustes obtidos pode ser aferido pelos valores máximos da percentagem de erro (variação entre valores experimentais e calculados) que se encontram compreendidos entre 6 - 12 %. Como resultado destes novos ajustes, efectuados através da equação 3.9, foi possível determinar os diferentes parâmetros de Benbow e os respectivos coeficientes de fricção (Tabela 3.15).

Apesar de algumas reservas sobre a qualidade dos ajustes da composição 25LA sem aditivos, com erros nalguns pontos na ordem dos 58% e curvas experimentais com apenas 4 - 5 pontos, não deixa de ser significativo o elevado coeficiente de fricção para esta pasta, mais do dobro do obtido para a pasta com 8% de plastificante. Comparando o valor obtido ( $\mu = 0,262$ ) com os resultados referidos em outros trabalhos e apresentados na Tabela 1.6, resulta clara a sua elevada magnitude (apenas superado em dois trabalhos com alumina).



Tabela 3.15 - Parâmetros de Benbow obtidos para diferentes pastas 25LA ( $\sigma_0$  foi obtido através das curvas tensão/deformação e  $\mu = \tau_0/\sigma_0$ ). (\*) valores de reduzido grau de confiança, dadas as dificuldades experimentais e a qualidade dos ajustes matemáticos (com erros entre 8 - 58 %).

Parâmetro	25LA/ 6P4L45,8H	25LA/ 8P4L45,0H	25LA-a/ 6P4L34,5H	25LA/SemAdit 45,8H (*)
$\alpha$ [MPa (s.m <sup>-1</sup> ) <sup>n</sup> ]	0,462	0,749	0,201	379,141
n	0,28	0,26	0,01	0,99
$\beta$ [MPa (s.m <sup>-1</sup> ) <sup>m</sup> ]	0,126	0,078	0,046	0,029
m	0,43	0,32	0,17	1,00
$\sigma_0$ (MPa)	0,06	0,02	0,06	0,14
$\tau_0$ (MPa)	0,0091	0,0024	0,0117	0,0366
$\mu$	0,152	0,121	0,195	0,262

O valor de  $\alpha$ , factor de velocidade relacionado com o fluxo convergente, ou seja, que afecta as diferentes partes das equações relacionadas com *alterações de forma no fluxo de pasta* (redução de diâmetros, zonas cónicas, etc.) aumenta, aparentemente, quando se aumenta a quantidade de plastificante (de 0,462 para 0,749 [MPa (s.m<sup>-1</sup>)<sup>n</sup>] com teores de plastificante de 6 para 8%, respectivamente). Resultado semelhante foi observado por Das et al.<sup>21</sup>, pelo que um aumento no valor de  $\alpha$  está, aparentemente, relacionado com uma diminuição na resistência ao avanço do fluxo convergente.

Os valores de  $\beta$ , factor de velocidade relacionado com fluxos de pasta paralelos (*fluxo tampão* ou *fluxo diferencial laminar*, Figura 1.16) e que não envolve alterações de forma no fluxo (ocorre ao longo das zonas de secção constante da fieira) são próximos dos valores de outros trabalhos (Tabela 1.6). Os valores inferiores de n e de  $\beta$  (relativamente a m e  $\alpha$ ) parecem indiciar uma menor contribuição dos fluxos paralelos para a perda de pressão ao longo da fieira, durante a extrusão das pastas 25LA, o que é confirmado pelas evoluções das respectivas pressões parciais (Figura 3.37-B).

Os valores de m estão compreendidos entre 0,17 e 0,43 (excluindo a pasta não aditivada) indicando que as pastas testadas são significativamente pseudoplásticas (segundo Das et al.<sup>21</sup>) o que se pode considerar vantajoso, principalmente em situações onde se exigem baixas viscosidades (por exemplo, quando a pasta passa através da fieira) mas que conseguem desenvolver elevadas viscosidades em situação estacionária (situação que favorece a retenção da forma conferida ao extrudido).

A extrudibilidade de algumas pastas 42LA foi também avaliada com a extrusora de êmbolo. A Figura 3.49 apresenta os resultados obtidos para a pasta com plasticidade considerada ideal, 42LA/2P2L32,8H (ver Figura 3.27), com menor teor de humidade, 42LA/2P2L30,4H, e sem adição de plastificante e lubrificante, 42LA/Sem Adit33,5H.

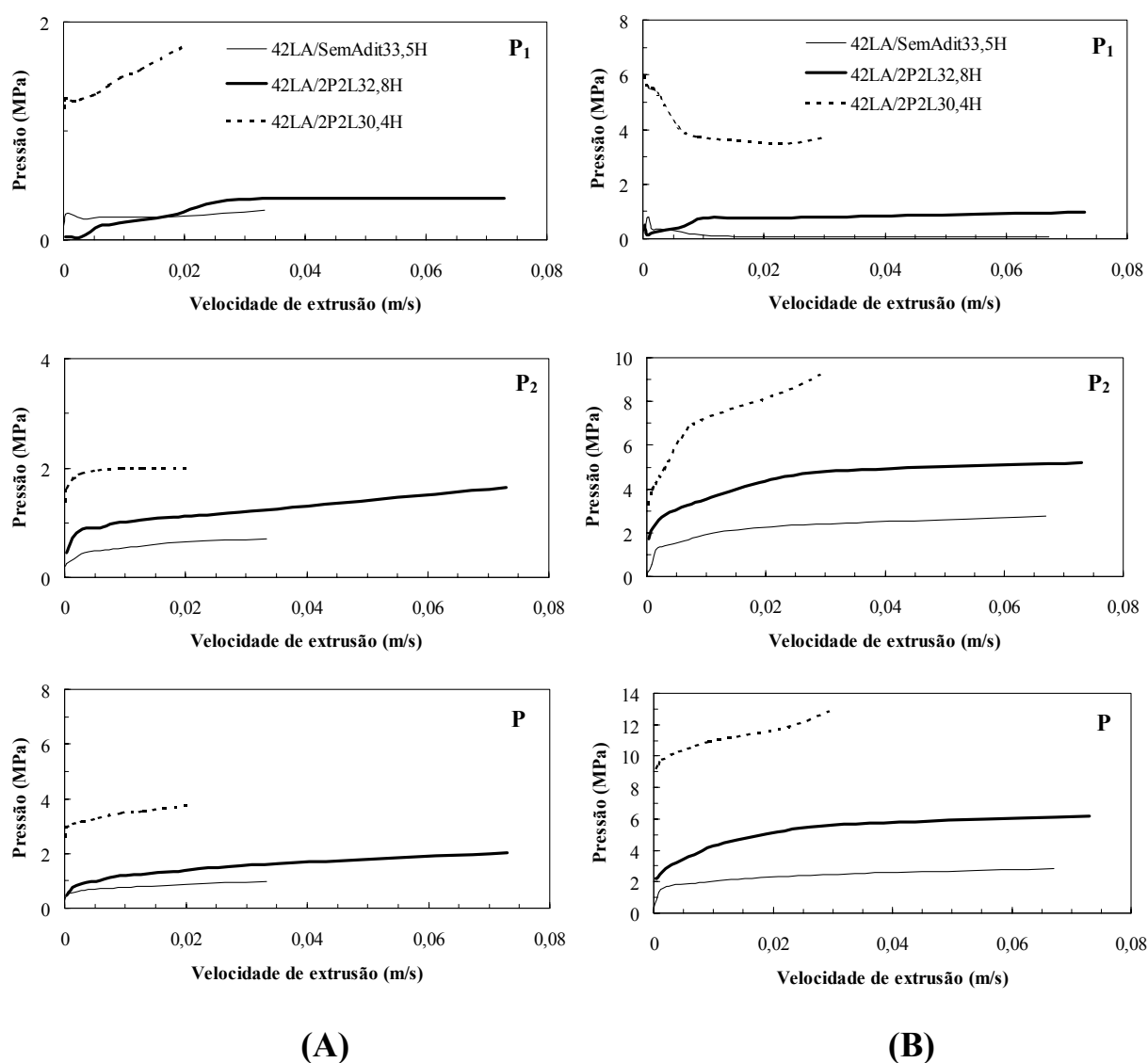


Figura 3.49 - Representação dos resultados experimentais obtidos para a evolução da pressão à entrada da fieira ( $P_1$ ), no interior da fieira ( $P_2$ ) e total ( $P$ ), durante a extrusão de diferentes pastas com base em 42LA e através de duas fieiras, F30 (A) e F120 (B).

Os resultados indicam que o teor de humidade afecta de forma significativa a extrudibilidade da pasta. Uma diminuição do teor de humidade de apenas 2,4 % é

suficiente para determinar o uso de uma pressão de extrusão cerca de duas vezes maior e uma redução na velocidade de extrusão para menos de metade. Este previsível resultado encontra-se directamente relacionado com a *espessura mínima de filme de deslizamento*, que tendencialmente diminui com a diminuição da quantidade de fase líquida disponível, aumentando o coeficiente de fricção,  $\mu$  (como foi explicado,  $\mu$  é inversamente proporcional à espessura do filme deslizante, eq. 1.17) e consequentemente a pressão que é necessária exercer durante a extrusão aumenta.

Da comparação do comportamento obtido com as duas fieiras de tubos mais finos, F30 e F120, conclui-se que, também neste caso, as diferenças mais assinaláveis residem nos valores superiores de pressão exercidos pela fieira mais comprida. Neste caso, o aumento de 4x no comprimento da fieira corresponde a um aumento de cerca de 3x na pressão total. Justificando o comportamento obtido com as curvas de tensão/deformação, Figura 3.24, a composição sem aditivos (42LA/SemAdit33,5H) apresenta uma razoável extrudibilidade (as pressões desenvolvidas são baixas para velocidades de extrusão moderadas). Este facto deve-se à presença de plastificantes naturais, argila e caulino (30 % em peso), que se sabe desenvolverem níveis razoáveis de plasticidade durante a extrusão, e à utilização de um teor de humidade ligeiramente superior ao de pastas aditivadas. Corroborando esta ideia, está o facto de no caso da pasta 42LA/SemAdit33,5H não se ter verificado segregação de fase líquida, como ocorreu na composição 25LA não aditivada. Contudo a anormal evolução de  $P_1$ , mais notória com F120, sugere dificuldades acrescidas na aplicabilidade do modelo na zona de entrada da fieira.

Com as pastas do tipo 42LA, as pressões de entrada na fieira ( $P_1$ ) são sempre inferiores às pressões desenvolvidas no interior da fieira ( $P_2$ ) em cerca de metade, situação que se distingue da registada com as pastas 25LA, onde esta diferença não é tão assinalável, Figura 3.47. Resulta a ideia de que, com este tipo de pasta, a perda de pressão durante a extrusão é essencialmente causada pelas obstruções de fluxo no interior da fieira.

A Figura 3.50 estabelece uma comparação entre os ajustes matemáticos finais obtidos com a pasta 42LA/2P2L32,8H, para as fieiras mais finas, F30, F120 e F10 (A) e para as fieiras com maior área de extrusão F31, F52 e F52,5 (B).

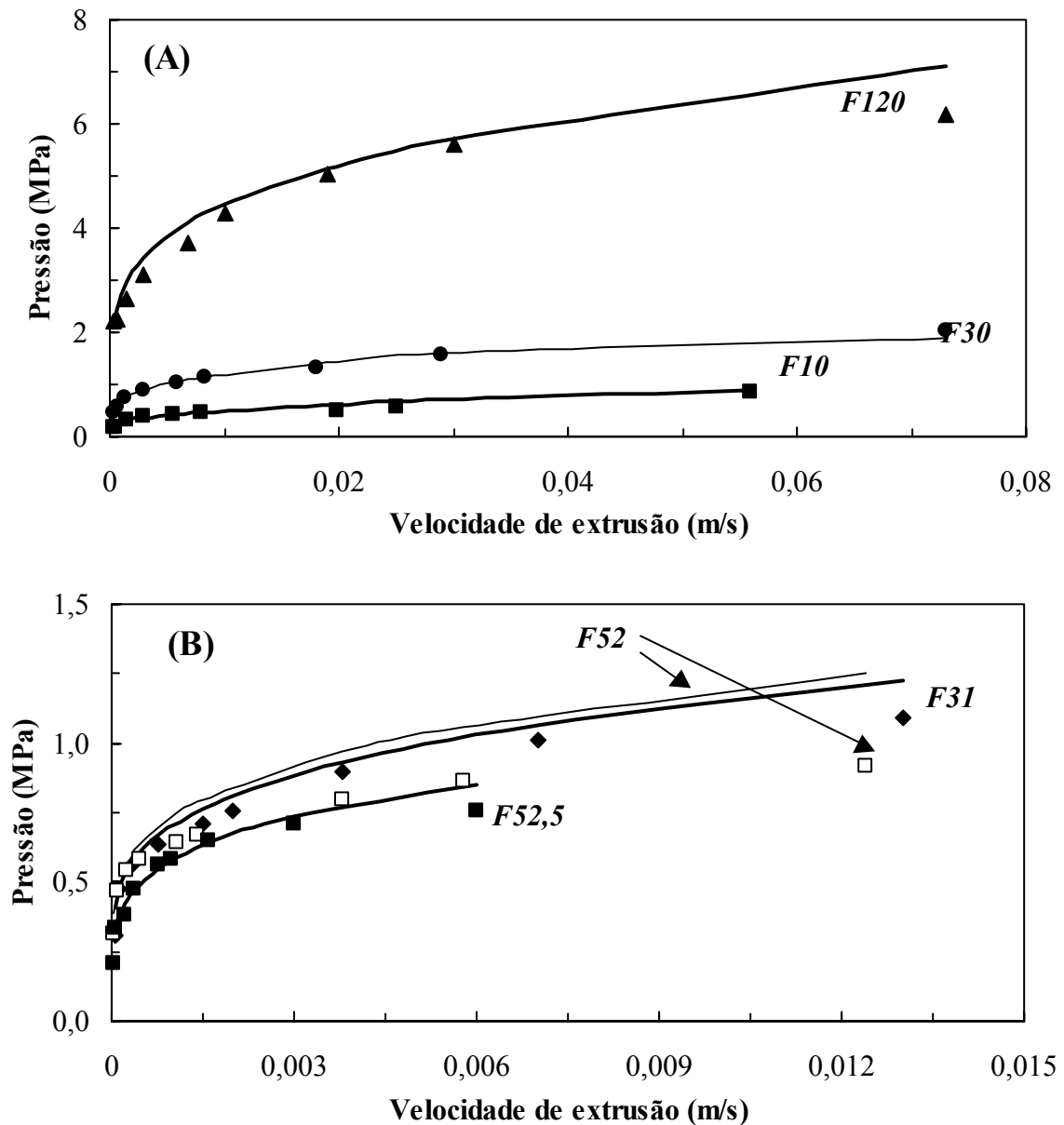


Figura 3.50 - Representação dos resultados da pressão total de extrusão, para a pasta 42LA/2P2L32,8H, usando fieiras finas (A) e mais largas e com zonas tronco-cônicas (B). Os pontos referem-se aos valores experimentais e as linhas aos respectivos ajustes matemáticos.

Os resultados obtidos confirmam que as equações usadas (de 3.9 a 3.13) descrevem de forma correcta o comportamento das fieiras mais finas (Figura 3.50-A). No entanto, os resultados alcançados para as fieiras com zonas tronco-cônicas e, por coincidência, mais largas (B), indicam um comportamento mais próximo do modelo matemático, mesmo

ignorando a existência da zona toroidal. Este resultado traduz a superior extrudibilidade intrínseca desta composição, pelas razões já apresentadas e confirmadas pelos valores obtidos para os respectivos parâmetros de Benbow (Tabela 3.16).

Tabela 3.16 - Parâmetros de Benbow obtidos para as diferentes pastas 42LA ( $\sigma_0$  foi obtido através das curvas tensão/deformação e  $\mu = \tau_0/\sigma_0$ ).

Parâmetro	42LA/ 2P2L32,8H	42LA/ 2P2L30,4H	42LA/SemAdit 33,5H
$\alpha$ [MPa (s.m <sup>-1</sup> ) <sup>n</sup> ]	1,061	0,233	0,2901
n	0,77	0,25	0,33
$\beta$ [MPa (s.m <sup>-1</sup> ) <sup>m</sup> ]	0,099	0,126	0,0246
m	0,217	0,073	0,194
$\sigma_0$ (MPa)	0,05	0,21	0,04
$\tau_0$ (MPa)	0,00005	0,00402	0,00465
$\mu$	0,0011	0,0191	0,1163

Como se pode observar, a superior extrudibilidade da pasta 42LA/2P2L32,8H é confirmada pelo baixo valor do coeficiente de fricção ( $\mu$ ) e pelo elevado factor de velocidade  $\alpha$ . Parece assim confirmar-se que um aumento deste parâmetro está, em princípio, relacionado com a diminuição da resistência ao avanço do fluxo convergente e, consequentemente, com o desenvolvimento de maiores velocidades de extrusão. De certa forma, a possibilidade de conformar tubos por extrusão com este tipo de pasta, com cerca de 32,8 % de humidade, reflecte, por si só, a sua melhor apetência para extrusão quando comparada com a pasta 25LA (apenas possível com maior teor de aditivos e com 45,8 % de humidade). Conclusão análoga tinha sido já referida nos estudos sobre o comportamento plástico de diferentes pastas industriais (ver Figura 3.22), em que o menor teor de humidade corresponde à pasta com maior quantidade de matérias primas plásticas. Importa ainda registar a influência que a diminuição do teor de humidade tem sobre os diferentes parâmetros do modelo de Benbow. Aparentemente, uma diminuição de humidade origina diminuição do factor de velocidade do fluxo convergente,  $\alpha$ , e aumento do factor de velocidade do fluxo paralelo,  $\beta$  (evoluções análogas foram registadas por Das et al.<sup>21</sup>). Por outras palavras, os resultados sugerem que uma diminuição do teor de humidade origina aumento da tensão desenvolvida entre a parede da fieira e a pasta,  $\tau_0$ , aumentando assim a pressão que é necessário exercer nas zonas de fluxo paralelo (zonas de

secção transversal constante, ao longo do comprimento da feira), o que provoca uma maior contribuição das perdas de pressão parciais que descrevem este tipo de fluxo para a pressão total de extrusão.

No sentido de confirmar estas hipóteses, a Figura 3.51 compara a evolução das diferentes pressões parciais em zonas de fluxo paralelo (A) e de fluxo convergente (B), calculadas através das equações 3.1 a 3.8 (para a extrusão em F30), quando se regista uma variação da humidade da pasta.

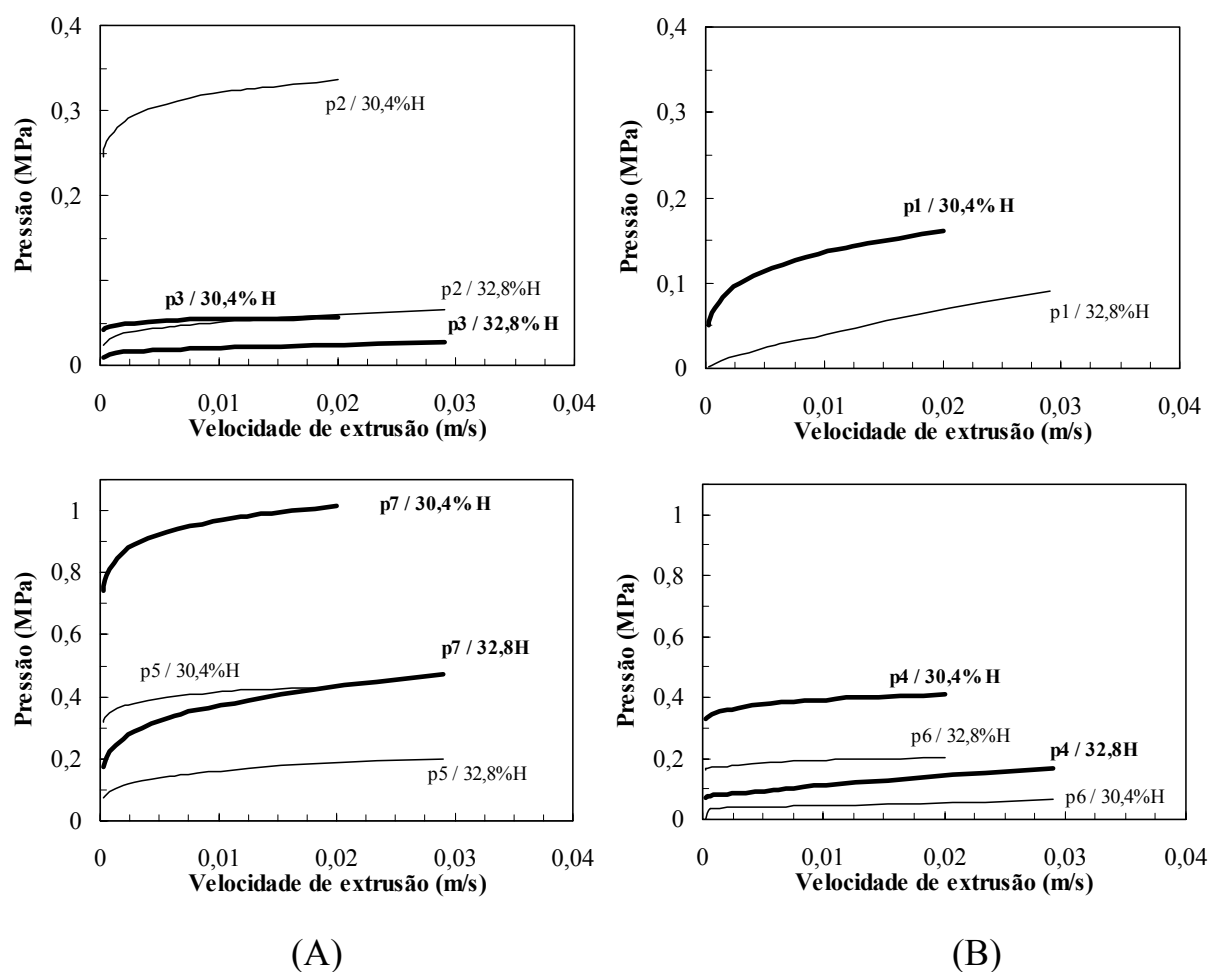


Figura 3.51 - Evolução das diferentes pressões parciais em zonas de fluxo paralelo (A) e nas zonas de fluxo convergente (B), durante a extrusão ao longo de F30, quando se regista variação da humidade da pasta 42LA/2P2L.

Como era esperado, todas as pressões parciais sofrem aumento quando a humidade da pasta diminui. No entanto, esse aumento não é proporcional em todas as contribuições. Por

exemplo para p2, pressão relativa ao fluxo paralelo que atravessa os quatro orifícios situados após a zona de entrada da fieira (ver Figura 3.35), esse aumento é de 5x e para p3 de 3x, como se pode visualmente confirmar através do primeiro gráfico da Figura 3.51-A. As pressões parciais relacionadas com o fluxo convergente, Figura 3.51-B, sofrem aumentos inferiores ou iguais a 2x (apesar de tudo muito idênticos aos registados para p5 e p7, com 2,2x). No fundo, estes resultados confirmam que, de acordo com o modelo de Benbow, uma diminuição da humidade da pasta se traduz num aumento global das várias pressões parciais, mas reforça-se a contribuição das pressões afectas ao fluxo paralelo, ou seja, as que se encontram mais dependentes da espessura do *filme líquido deslizante* ao longo das paredes internas da fieira.

A Figura 3.52 mostra resultados experimentais obtidos durante a extrusão da pasta 100LA/6P2L40,2H.

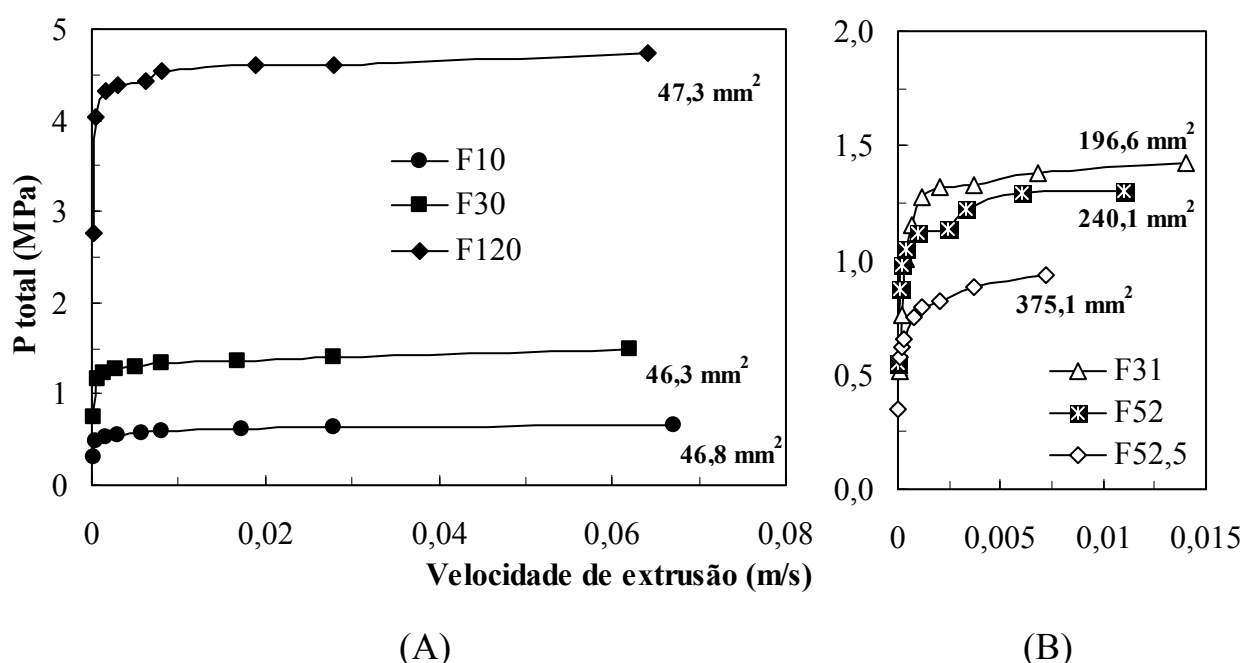


Figura 3.52 - Evolução da pressão total de extrusão da pasta 100LA/6P2L40,2H, através de fieiras de menor (A) e maior área de extrusão (B).

O posicionamento relativo da pressão total de cada fieira registado na Figura 3.52 é semelhante ao observado com a pasta 25LA/6P4L45,8H, apresentado na Figura 3.31. Contudo, as curvas mostram andamentos significativamente diferentes. Neste caso,

observa-se que, para todas as feiras, a pressão de extrusão sobe rapidamente na região de baixas velocidades, entrando depois numa zona de “patamar” em que a pressão praticamente não varia (na Figura 3.31 a pressão de extrusão sobe de forma mais gradual). Importa analisar de que forma este tipo de evolução da pressão de extrusão se reflecte nos parâmetros de Benbow. Nesse sentido, foram efectuados ajustes matemáticos com as pastas 100LA/6P2L40,2H e 100LA/SemAdit47,1H, Figura 3.53.

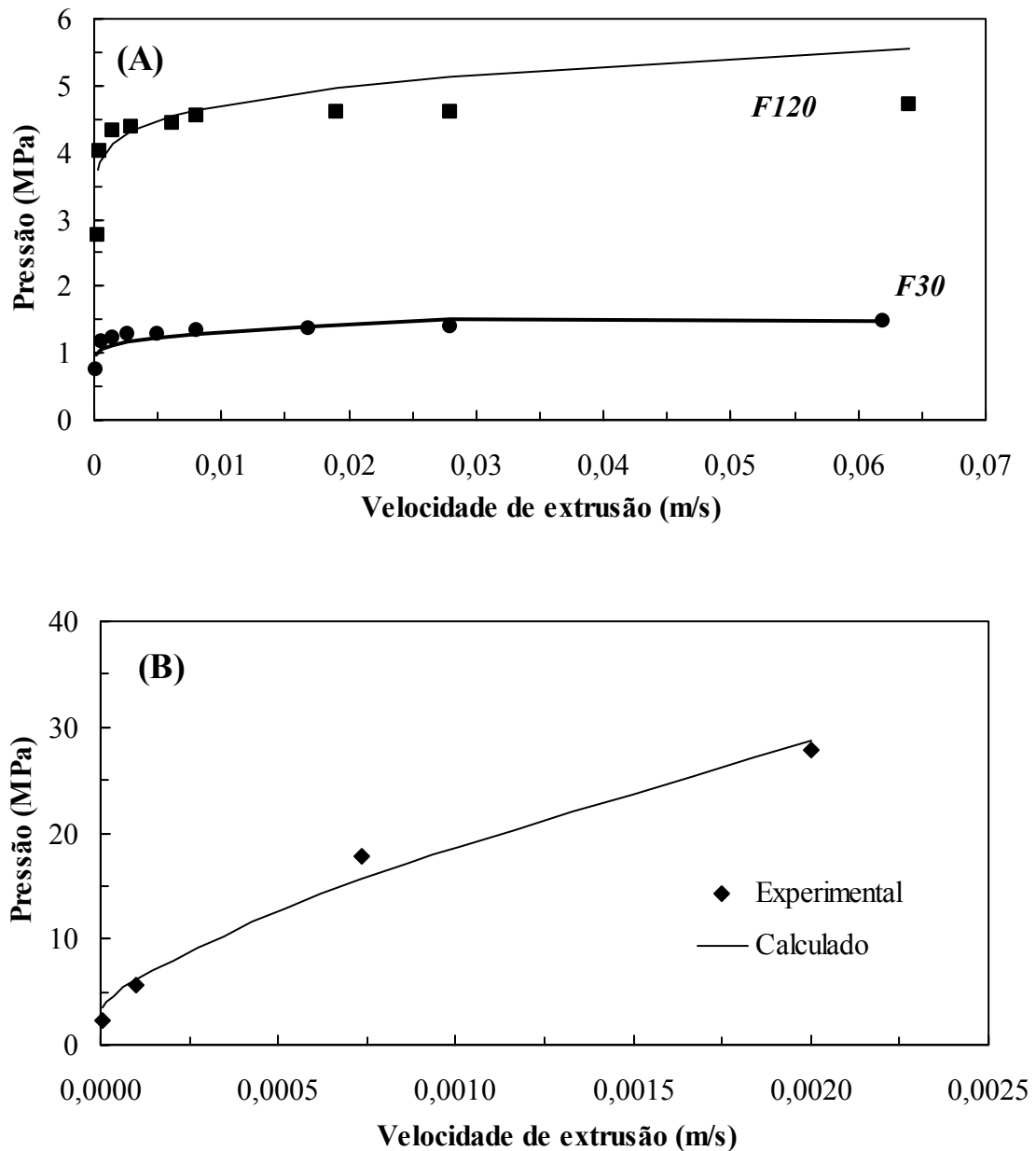


Figura 3.53 - Representação dos resultados da pressão total de extrusão para a pasta 100LA/6P2L40,2H, nas feiras F30 e F120 (A) e 100LA/SemAdit47,1H na feira F30 (B). Os pontos e as linhas referem-se a valores experimentais e calculados, respectivamente.



Os gráficos da Figura 3.53 confirmam a adaptabilidade dos modelos numéricos à evolução real da pressão de extrusão, embora o último ponto de F120 da pasta aditivada apresente um erro de 17,5 %. A extrusão de tubos com a pasta 100LA sem aditivos (só possível com teores de humidade elevados, entre 47 - 49%) revelou-se difícil, com segregação de fase líquida através dos pontos de união dos vários componentes da feira e consequente subida rápida da pressão (tornando-se mesmo impossível a extrusão com a feira F120, dado o seu maior comprimento e reduzida área de extrusão) não permitindo, deste modo, a obtenção de muitos pontos ao longo do ensaio (4 a 5 no máximo).

Os ajustes matemáticos permitiram determinar os parâmetros do modelo de Benbow para estas duas pastas, Tabela 3.17.

Tabela 3.17 - Parâmetros de Benbow obtidos para diferentes pastas 100LA ( $\sigma_0$  foi obtido através das curvas tensão/deformação e  $\mu = \tau_0/\sigma_0$ ).

Parâmetro	100LA/ 6P2L40,2H	100LA/SemAdit 47,1H
$\alpha$ [MPa (s.m <sup>-1</sup> ) <sup>n</sup> ]	0,612	0,3033
n	0,687	0,069
$\beta$ [MPa (s.m <sup>-1</sup> ) <sup>m</sup> ]	0,043	90,140
m	0,087	0,722
$\sigma_0$ (MPa)	0,07	0,12
$\tau_0$ (MPa)	0,00859	0,08708
$\mu$	0,123	0,726

Não deixa de ser interessante verificar que os valores dos parâmetros do modelo de Benbow, referentes à pasta 100LA/6P2L40,2H, se encontram muito próximos dos indicados por vários investigadores, incluindo o próprio Benbow<sup>23</sup>, para diferentes pastas aluminosas (ver Tabela 1.6).

Aparentemente o coeficiente de fricção,  $\mu$ , é próximo do da pasta 25LA/6P4L45,8H (0,123 contra 0,152, respectivamente). Também os valores dos factores de velocidade ( $\alpha$  e  $\beta$ ) são da mesma ordem de grandeza (comparar com Tabela 3.15). As maiores diferenças registam-se nos valores dos expoentes n e m, neste caso de 0,687 e 0,087, respectivamente, contra 0,28 e 0,43 da pasta 25LA/6P4L45,8H. Segundo Das et al.<sup>21</sup>, as variações de n afectam a *componente da tensão dinâmica do material*, definida por  $\alpha V^n$ , enquanto m se

relaciona com a *componente das tensões de corte superficiais dinâmicas*, definidas por  $\beta V^m$ . Os valores calculados para estas duas componentes, relativos a estas duas pastas e referentes a uma velocidade de extrusão de 0,005 m/s, encontram-se na Tabela 3.18.

Relativamente a 100LA/SemAdit47,1H, o valor de  $\beta$  é de tal modo elevado (90,14 MPa (s.m<sup>-1</sup>)<sup>m</sup>) que não existem dúvidas de que o processo será dominado pela dificuldade de deslizamento dos fluxos paralelos.

Tabela 3.18 - Valores dos dois componentes do modelo de Benbow, para uma velocidade de extrusão fixa ( $V = 0,005$  m/s) estimados com F30. (\*) calculado para  $V = 0,006$  m/s.

<b>Componente</b>	<b>25LA/6P4L45,8H</b>	<b>100LA/6P2L40,2H</b>	<b>Das et al.<sup>21</sup></b>
$\alpha V^n$ (MPa)	0,1055	0,0161	0,04 - 0,18 (*)
$\beta V^m$ (MPa)	0,0133	0,0273	0,03 - 0,05 (*)

Das et al.<sup>21</sup> sugerem que o valor de  $\alpha V^n$  indica a mobilidade da pasta na zona de entrada (zona de fluxo convergente) sendo que valores elevados correspondem a maiores mobilidades. De modo análogo, pode-se afirmar que a componente  $\beta V^m$  fornece indicação sobre a mobilidade da pasta nas zonas de fluxo paralelo. Assim sendo, os resultados da Tabela 3.18 indicam que, para a pasta 25LA/6P4L45,8H, o processo de extrusão é dominado pela componente  $\alpha V^n$  (parte logarítmica da equação de Benbow) e as correspondentes curvas de pressão mostram um aumento progressivo com a velocidade de extrusão (Figura 3.31). Ao invés, a componente  $\beta V^m$  é dominante na formulação 100LA/6P2L40,2H, ou seja, são as zonas de fluxo paralelo que condicionam a extrusão. Uma vez vencidas as tensões iniciais e estabelecido o filme de deslizamento, o sistema tende para um valor de pressão constante.

A Tabela 3.18 mostra ainda os valores obtidos recentemente por Das et al.<sup>21</sup> para pastas cordieríticas, comparáveis por isso com 25LA/6P4L45,8H. O componente  $\alpha V^n$  agora estimado encontra-se dentro da gama de valores estabelecidos por estes investigadores, enquanto  $\beta V^m$  é ligeiramente inferior, embora da mesma ordem de grandeza.

A Figura 3.54 estabelece comparações entre as três composições (25LA/6P4L45,8H, 42LA/2P2L32,8H e 100LA/6P2L40,2H) nas condições consideradas de melhor extrudibilidade (referidas na Figura 3.27).

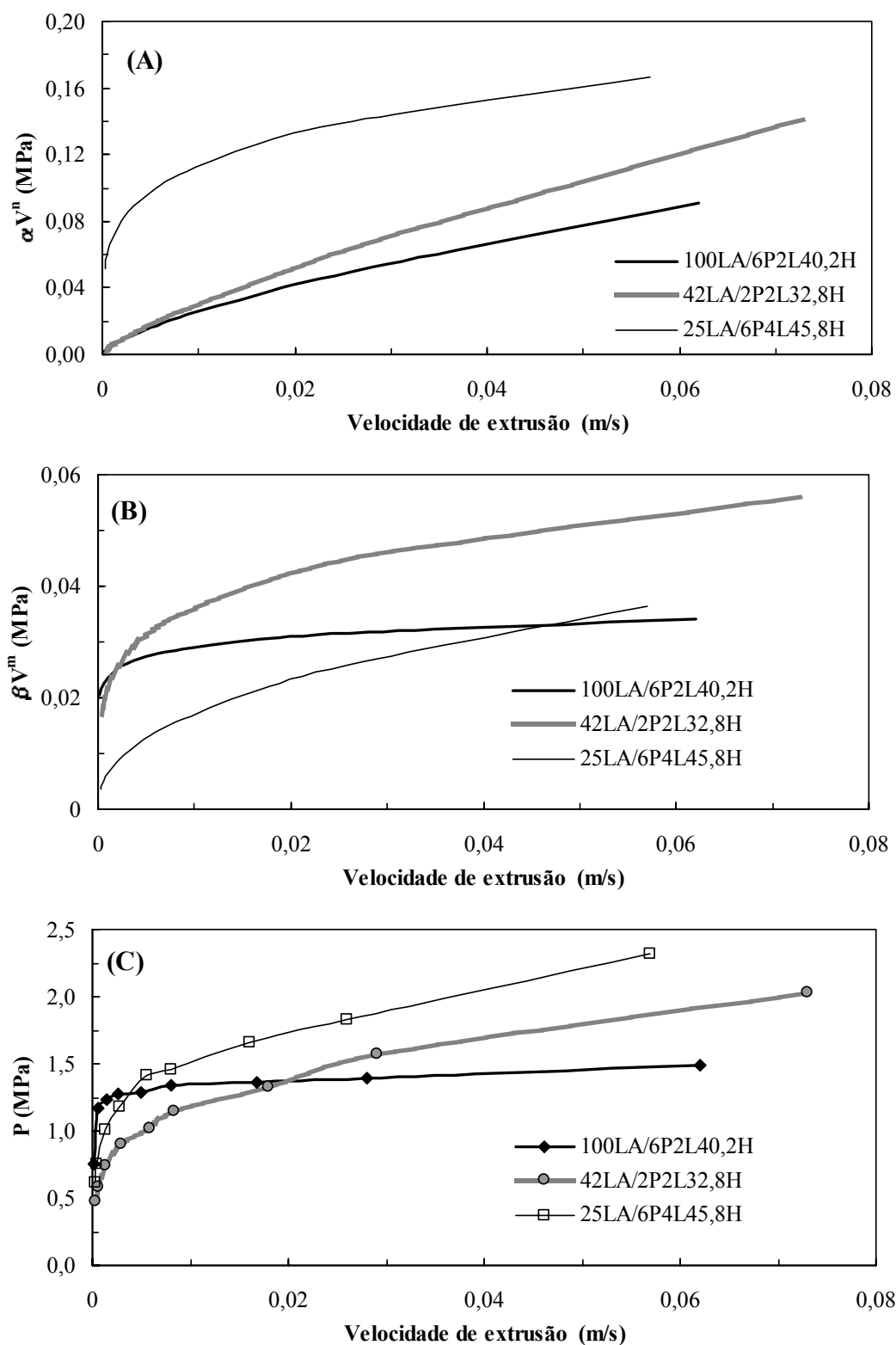


Figura 3.54 - Comparação dos resultados de três formulações diferentes (25LA/6P4L45,8H, 45LA/2P2L32,8H e 100LA/6P2L40,2H) nas condições de melhor extrudibilidade para F30. Evolução da componente  $\alpha V^n$  (A), de  $\beta V^m$  (B) e da pressão total  $P$  (C) com a velocidade de extrusão.

Ao comparar a evolução das componentes  $\alpha V^n$  e  $\beta V^m$  com a evolução da pressão total, obtida experimentalmente, verifica-se que na pasta 100LA/6P2L40,2H o processo de extrusão é controlado pelas pressões exercidas nas zonas de fluxo paralelo,  $\beta V^m$  (domínio da componente das tensões de corte superficial, entre a pasta e as paredes da fieira). Relativamente a 25LA/6P4L45,8H, a componente dominante parece ser a tensão dinâmica do material,  $\alpha V^n$ , ou seja, a extrusão é essencialmente controlada pelas zonas da fieira atribuídas aos fluxos convergentes, dada a semelhança das respectivas curvas em (A) e (C). Finalmente, a extrusão de 42LA/2P2L32,8H é aparentemente controlada pelas duas componentes, embora com maior preponderância para  $\beta V^m$  (a configuração da curva de pressões é semelhante à curva  $\beta V^m$ , mas o seu posicionamento relativo é inferior).

Uma vez que o comportamento plástico evidenciado através das curvas tensão/deformação é, para estas três pastas, muito idêntico (ver Figura 3.27) importa tentar perceber as razões para estas diferenças de comportamento durante a extrusão de tubos. Sabe-se que um dos parâmetros que pode afectar o fluxo de uma determinada pasta é a forma e tamanho médio das partículas que a constituem. Da análise dos resultados da Figura 3.4 e Tabela 3.3 verifica-se que a composição 100LA é constituída por partículas finas e maioritariamente de alumina. Aparentemente, a extrusão deste tipo de pasta é controlada pelo deslizamento das partículas finas e “arredondadas” de alumina ao longo das zonas da fieira de secção constante (aumento do número de contactos partícula/parede da fieira). Pese embora o facto da natureza do plastificante usado, C28 (que é um derivado celulósico, enquanto que nas outras duas composições se usou PS1 que é constituído por polissacarídeos) possa interferir neste comportamento, pensa-se que a morfologia das partículas tem aqui uma influência preponderante.

Relativamente às composições 42LA e 25LA, os tamanhos médios das partículas são muito semelhantes e, para além da lama de anodização, ambas contêm teores próximos de diatomite (28 e 32 % respectivamente). Por outro lado, enquanto uma contém cerca de 30 % de argilominerais (42LA), que se sabe serem constituídos por partículas finas e de forma planar, a outra é constituída por 43 % de talco, mineral que pertence ao grupo dos filossilicatos. A diferença entre estas duas composições pode explicar-se pela natureza dos filossilicatos presentes. Sabe-se que a argila e o caulino desenvolvem níveis de plasticidade consideráveis e são, genericamente, fáceis de desflocular em suspensão aquosa. Por sua vez, o talco não é um bom plastificante natural e a sua presença é aparentemente

responsável pela maior dificuldade de desfloculação de 25LA, demonstrada nos estudos reológicos anteriormente apresentados (ver Figura 3.18).

Pode assim concluir-se que a dificuldade de extrusão das pastas à base de 25LA, assinalada pela necessidade de usar pressões de extrusão mais elevadas, Figura 3.54-C, e pela exigência de teor de humidade superior, tem correspondência com o seu comportamento reológico e é atribuível à presença do talco. Em termos de extrusão, a sua presença aponta para um maior domínio da componente  $\alpha V^n$ , à semelhança dos resultados obtidos por Das et al.<sup>21</sup> em pastas cordieríticas também à base de talco (39 % em peso).

O comportamento reológico de cada pasta sem adição de desfloculante (Figura 3.18), mostra que a tensão de corte aumenta da seguinte forma:  $\sigma_{100LA} < \sigma_{42LA} < \sigma_{25LA}$ . A comparação com o comportamento na extrusão, através das curvas de pressão (Figura 3.54-C), mostra um posicionamento relativo semelhante (principalmente nas zonas de maior velocidade de extrusão). Esta semelhança entre o comportamento reológico e o desempenho na extrusão está de acordo com as conclusões de Zheng et al.<sup>24</sup>, em estudos de simulação computacional. Ou seja, pode considerar-se a extrusora de êmbolo como um reómetro de pastas.

### **3.5.4. Extrusora de hélices com vácuo**

Na extrusora de hélices, descrita anteriormente (subcapítulo 2.3.3), os resultados obtidos em termos de pressão resumem-se, por limitações experimentais, ao valor medido na zona de entrada da fieira ( $P_1$ ). A pressão nesse ponto pode ser decomposta nos valores de pressão parcial exercida pela última hélice da extrusora ( $P_s$ ) e pela pressão exercida pelo fluxo convergente na zona de entrada da fieira ( $p_0$ ).

Como foi anteriormente explicado, a pressão parcial exercida na zona de entrada cónica da fieira é matematicamente descrita pela equação 3.1. A variação da pressão exercida pela última hélice, segundo o modelo de Benbow, pode ser descrita pela equação 1.40. Na prática, essa pressão varia ao longo da câmara de extrusão ( $dP = f(dx)$ ), mas pode considerar-se máxima no final da hélice, sendo o seu valor próximo do somatório das pressões desenvolvidas ao longo do comprimento da câmara.

As características geométricas da hélice final encontram-se descritas na Figura 3.55.

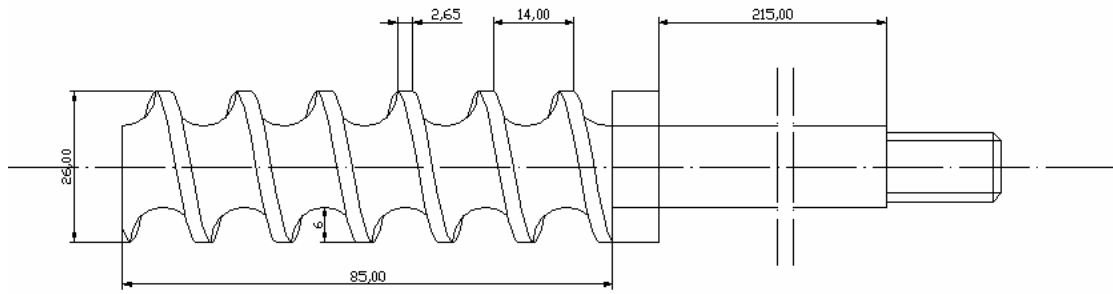


Figura 3.55 - Desenho de pormenor da hélice final da extrusora com vácuo, de tipo industrial, usada no processamento de tubos (dimensões em mm).

A área de contacto da câmara por unidade de comprimento,  $C_b$ , para hélices com uma configuração de canal helicoidal (semelhante ao da Figura 3.55) é dada por<sup>25</sup>:

$$C_b = 2h \left( 1 + \frac{h}{D_s} \right) + \pi D_s \left( 1 - \frac{2h}{D_s} \right) \sin \phi \quad (3.14)$$

em que  $h$  é a altura do canal (neste caso  $h = 6$  mm),  $D_s$  o diâmetro da hélice e o ângulo  $\phi$  encontra-se esquematicamente definido na Figura 1.30. O vector de velocidade da pasta,  $V_p$ , é, neste caso, definido por<sup>25</sup>:

$$V_p = \frac{\pi D_s N_s \tan \phi}{(\tan \phi + \tan \phi) \cos \phi} \quad (3.15)$$

onde  $N_s$  é a velocidade de rotação da hélice e que se pode relacionar com o caudal de extrusão ( $Q$ ) através da seguinte equação<sup>25</sup>:

$$Q = \frac{\pi}{4} [D_s^2 - (D_s - 2h)^2] \frac{\pi D_s N_s \tan \phi \tan \phi}{\tan \phi + \tan \phi} \quad (3.16)$$

O vector resultante da diferença entre os vectores de velocidade do veio e de velocidade da pasta,  $V_r$ , é definido por:

$$V_r = \cos \varphi \pi D_s N_s \quad (3.17)$$

Conjugando as equações anteriores com a equação 1.40, a variação da pressão (dP) por unidade de comprimento (x) da câmara de extrusão para uma hélice de canal helicoidal, será dada por:

$$dP = \frac{\left[ 2h \left( 1 + \frac{h}{D_s} \right) + \pi D_s \left( 1 - \frac{2h}{D_s} \right) \sin \phi \left( \tau_0 + \beta \left( \cos \varphi \pi D_s N_s \right)^m \right) \cos(\varphi + \phi) \right] - C_s \left[ \tau_0 + \beta \left( \frac{\pi D_s N_s \tan \varphi}{(\tan \varphi + \tan \phi) \cos \phi} \right)^m \right]}{A \sin \phi} dx \quad (3.18)$$

em que A é a área da secção da câmara de extrusão e  $\varphi$  é o ângulo definido pelos vectores  $V_r$  e  $V_b$  (de acordo com a Figura 1.30).  $\beta$ ,  $m$  e  $\tau_0$  têm o significado já descrito.

Uma vez que os parâmetros do modelo de Benbow não dependem de factores geométricos, isto é, são “intrínsecos” à própria pasta, os valores usados nos cálculos relativos à extrusão de hélice foram os determinados previamente com a extrusora de êmbolo.

A Figura 3.56 apresenta o primeiro ajuste matemático sobre os resultados experimentais obtidos com a pasta 42LA/2P2L32,8H.

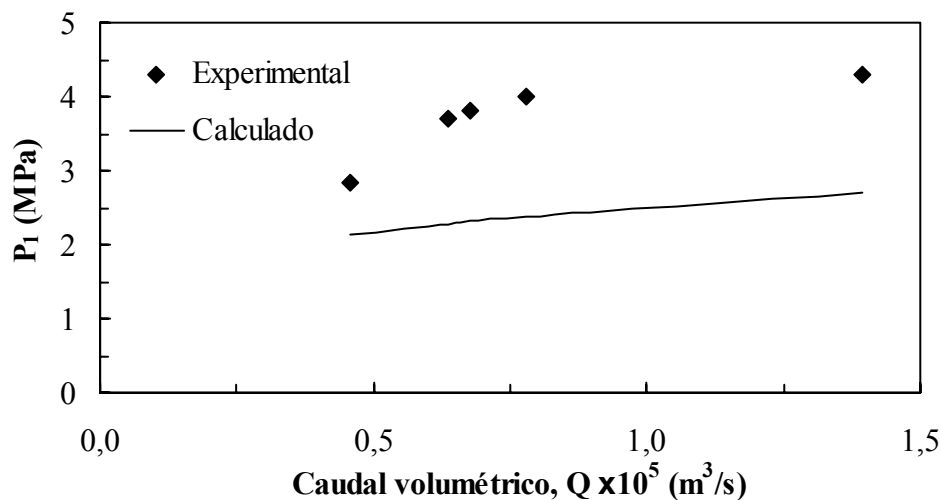


Figura 3.56 - Ajuste matemático efectuado sobre os resultados experimentais ( $P_1$ ) obtidos com a pasta 42LA/2P2L32,8H (admitindo que  $P_1 = P_s + p_0$ ), processada numa extrusora de hélices e para a fieira F30.

Como se pode observar, o ajuste matemático fica muito aquém das pressões medidas experimentalmente em  $P_1$ . Uma possível justificação para este desfasamento pode residir no facto das elevadas pressões desenvolvidas na câmara da extrusora, onde a hélice trabalha, obrigarem a que as pressões parciais desenvolvidas posteriormente no interior da fieira, afectem a pressão lida em  $P_1$ . Por outras palavras,  $P_1$  será, neste caso, uma pressão muito próxima da pressão total ( $P \approx P_1$ ). Assim sendo, para confirmação desta hipótese resta somar à equação 3.9 (no caso da fieira F30) uma nova pressão parcial,  $P_s$ , definida pela soma das pressões desenvolvidas ao longo do comprimento da hélice (equação 3.18). O resultado obtido encontra-se na Figura 3.57.

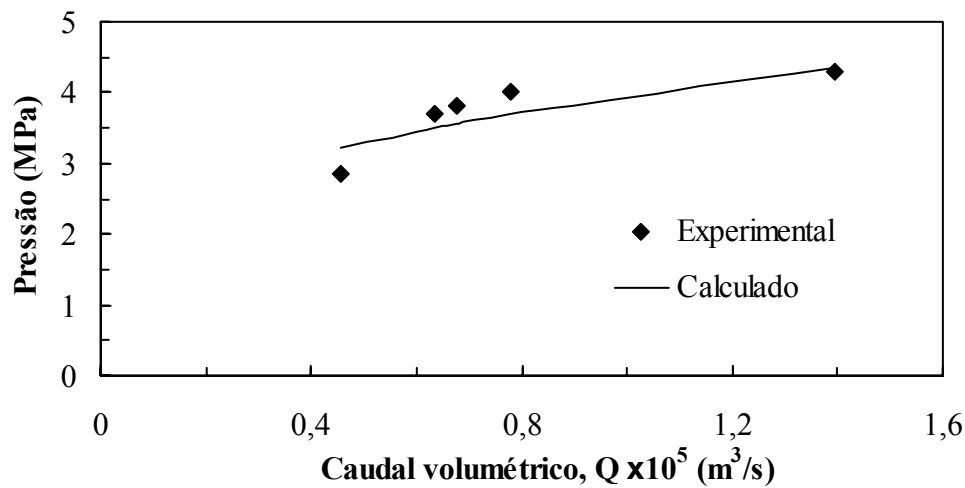


Figura 3.57 - Resultado do novo ajuste matemático efectuado sobre os resultados experimentais da pasta 42LA/2P2L32,8H, através da fieira F30, e admitindo que  $P \approx P_1$ .

Como se pode verificar, embora feito apenas sobre cinco pontos experimentais, dadas as restrições práticas de variação de velocidades de extrusão, este novo ajuste aproxima-se dos resultados experimentais. Quer isto dizer que o valor da pressão medida pelo sensor, colocado na zona de entrada da fieira, representa praticamente a pressão total que é necessário exercer para que a extrusão ocorra.

Os valores do erro dos ajustes das Figuras 3.56 e 3.57 encontram-se na Tabela 3.19 e mostram que a resposta do modelo, admitindo que  $P \approx P_1$ , contemplam um valor inferior a 13 %.



Tabela 3.19 - Resultado dos ajustes efectuados para a extrusão de pasta 42LA/2P2L32,8H, considerando apenas as pressões da hélice e da zona de entrada (1º ajuste) e incluindo todas as quedas de pressão parciais ao longo da fieira F30 (2º ajuste).

<b>Q x10<sup>5</sup> (m<sup>3</sup>/s)</b>	<b>P experimental (MPa)</b>	<b>1º ajuste</b>		<b>2º ajuste</b>	
		<b>P (MPa)</b>	<b>% erro</b>	<b>P (MPa)</b>	<b>% erro</b>
0,45647	2,85	2,12	25,5	3,21	12,9
0,63575	3,70	2,28	38,3	3,50	5,4
0,67698	3,80	2,31	39,1	3,55	6,3
0,77958	4,00	2,38	40,3	3,69	7,6
1,39520	4,30	2,71	36,9	4,34	1,0

Na realidade a situação em que  $P \approx P_1$  só se verifica se a pressão exercida pela hélice final for muito superior às pressões exercidas no interior da fieira, isto é, se a capacidade de deslocamento do fluxo de pasta que a hélice impõe for muito superior ao máximo “débito” através da fieira F30, tornando desprezáveis as pressões aí desenvolvidas. No intuito de confirmar essa hipótese estimaram-se então as respectivas quedas parciais de pressão que o modelo aponta para esta situação, Figura 3.58.

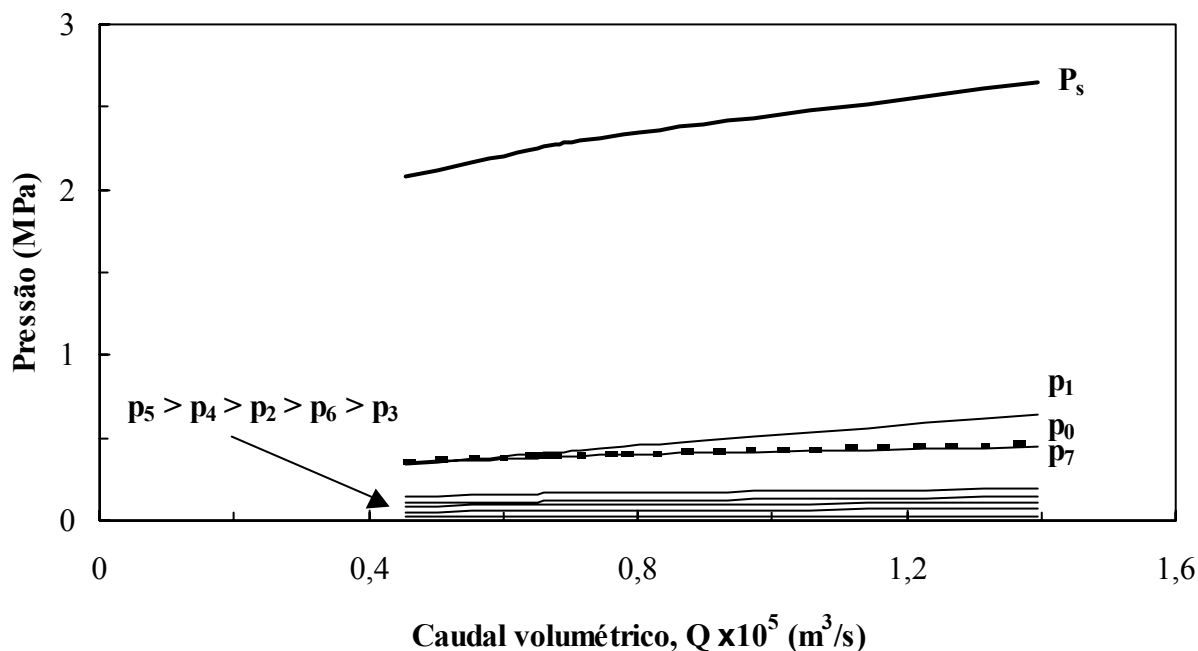


Figura 3.58 - Representação gráfica das pressões parciais resultantes da aplicação do modelo de Benbow, para a pasta 42LA/2P2L32,8H e através da fieira F30.

Como se esperava, a pressão na câmara onde a hélice trabalha ( $P_s$ ) é a maior de todas, sendo cerca de 6x superior às pressões  $p_0$ ,  $p_1$  e  $p_7$  e cerca de 106x relativamente ao conjunto de pressões mais baixas. Quer isto dizer que, para além da pressão exercida na entrada cónica, apenas os contributos das pressões  $p_1$  e  $p_7$  têm algum significado. Como foi anteriormente referido, Figura 3.35,  $p_1$  relaciona-se com a deformação do fluxo plástico à entrada dos orifícios na zona do prisioneiro central (que pode considerar-se como pertencente ainda à zona de entrada da fieira) e  $p_7$  traduz o deslizamento do fluxo paralelo à saída da fieira. As restantes pressões são desprezáveis.

De notar que esta situação não é aplicável à extrusão de êmbolo, pelo simples facto de a pressão exercida na câmara de trabalho do êmbolo ser muito reduzida e, por isso, desprezável. Por esse motivo, o conjunto de pressões  $p_2$ ,  $p_3$ ,  $p_4$ ,  $p_5$  e  $p_6$  assume uma contribuição relevante na extrusora de êmbolo.

Aplicando o modelo que contempla somente as contribuições significativas ( $P_s$ ,  $p_0$ ,  $p_1$  e  $p_7$ ) no ajuste dos resultados experimentais de outras pastas, obtiveram-se os resultados indicados na Figura 3.59. Como se pode observar o ajuste do comportamento da pasta 25LA/6P4L45,8H é satisfatório, pese embora o facto de ser efectuado apenas sobre três pontos experimentais.

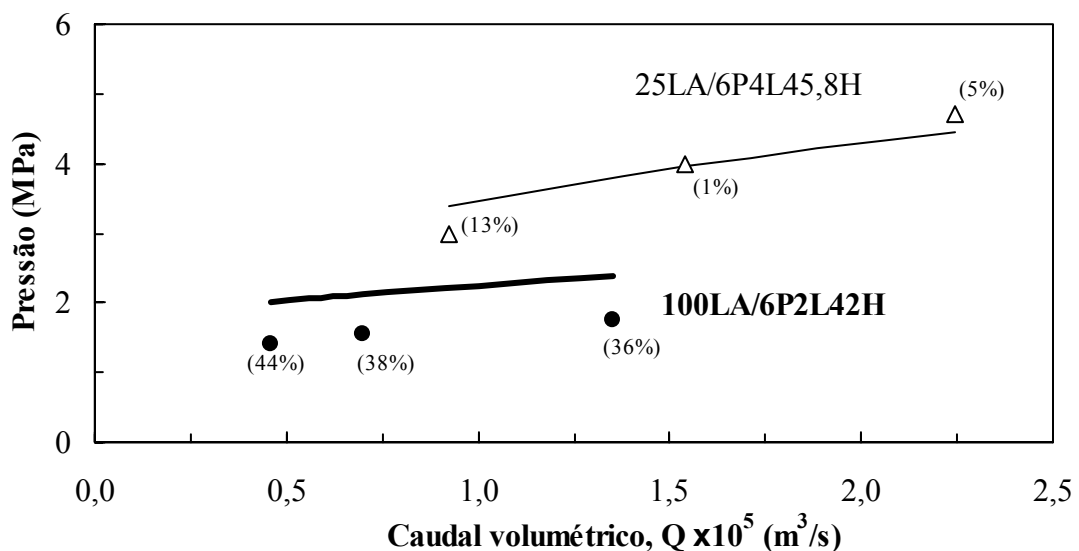


Figura 3.59 - Resultados dos ajustes matemáticos (linhas) efectuados sobre os resultados experimentais (pontos) de duas pastas, através da fieira F30 e usando os parâmetros de Benbow determinados com a extrusora de êmbolo. Entre parêntesis indicam-se as percentagens de erro para cada ponto.

Relativamente à pasta 100LA/6P2L42H o modelo prevê valores ligeiramente acima dos resultados experimentais, com erros entre 36 - 44 %. No entanto, os valores experimentais apresentados referem-se a uma pasta com 42,0 % de humidade, enquanto que os parâmetros do modelo usados foram obtidos com 40,2 %. Apesar disso, a evolução registada é muito semelhante à obtida experimentalmente.

A evolução da pressão ( $dP/dx$ ) ao longo da câmara da hélice de comprimento  $x$ , aplicando o modelo de Benbow (equação 3.18) pode assim ser extrapolada, para diferentes caudais de extrusão, Figura 3.60.

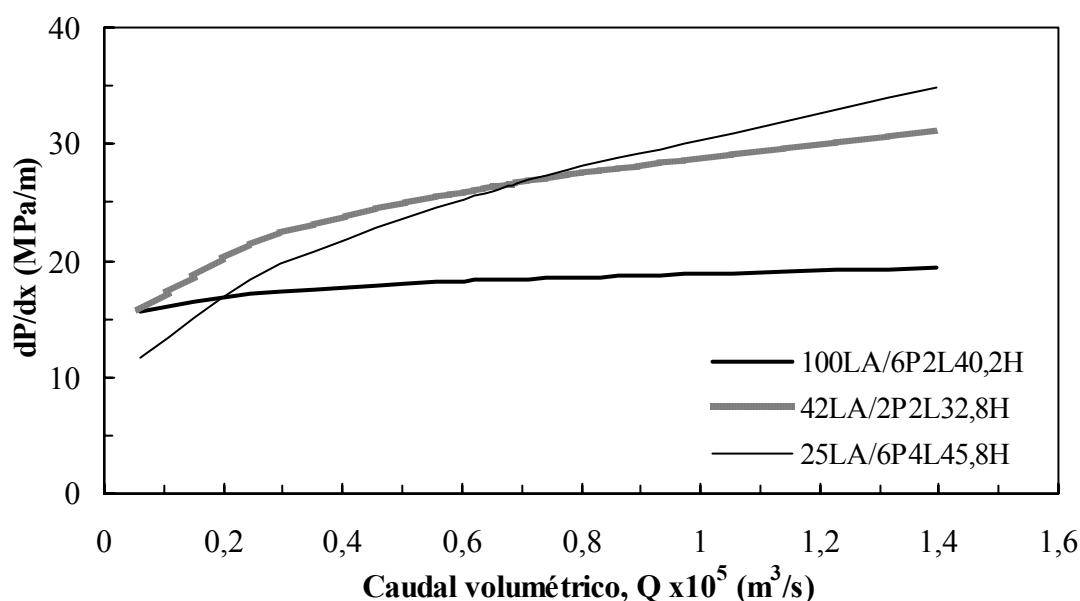


Figura 3.60 - Previsão da evolução de  $dP/dx$  ao longo da câmara da hélice, por aplicação do modelo de Benbow (equação 3.18) para três pastas, para a extrusão através da fiação F30 e usando os parâmetros determinados na extrusora de êmbolo.

A previsão da evolução de  $dP/dx$  ao longo da câmara da hélice em função do caudal volumétrico à saída da fiação, por aplicação da equação 3.18, mostra uma semelhança assinalável com as três curvas da Figura 3.54 (em termos de posicionamento relativo e de configuração). Isto significa que, embora os valores de pressão envolvidos sejam muito superiores, os tipos de fluxo dominantes em cada pasta são, aparentemente, da mesma natureza dos que foram identificados na extrusão de êmbolo.

Apesar de efectuados numa extrusora de hélices de escala industrial, os resultados apresentados por Burbidge e Bridgwater<sup>25</sup> (ver Figura 1.31) não deixam de apresentar

alguma semelhança com os obtidos neste trabalho, Figura 3.60. A gama de caudais volumétricos é maior e as variações de pressão que ocorrem na câmara da hélice ligeiramente inferiores, dadas as diferenças dimensionais das extrusoras em causa.

A Figura 3.61 transmite bem a dificuldade prática em obter, com a extrusora de hélices, valores experimentais numa gama mais larga de velocidades e principalmente com feiras de maior área de extrusão (F52 e F52,5).

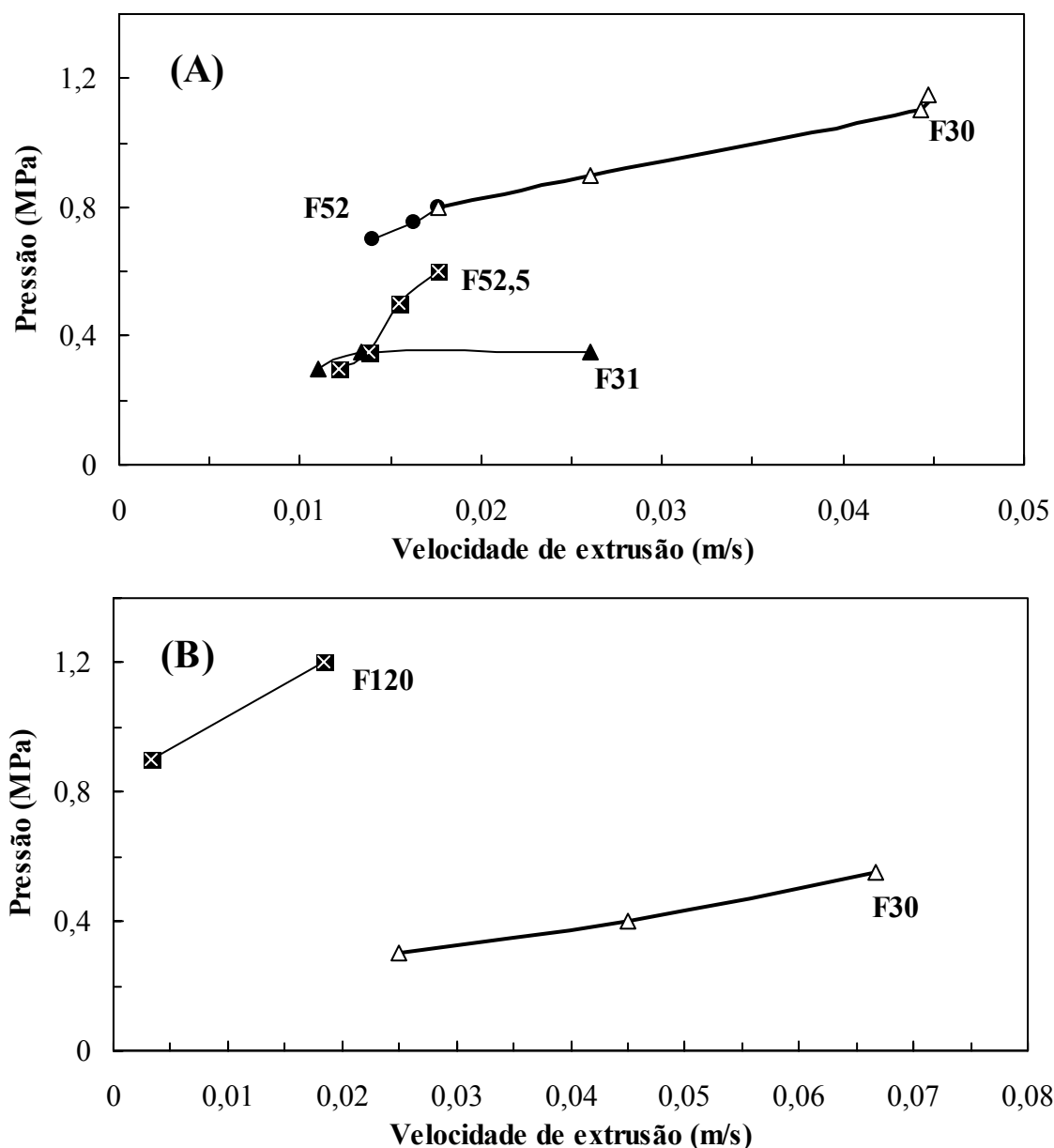


Figura 3.61 - Resultados experimentais referentes à extrusão de tubos ocos com a pasta 25LA/6P4L, com diferentes teores de humidade (A) 39,0 % e (B) 42,3 %.

Por outro lado, a Figura 3.61 mostra que com este tipo de extrusora é possível extrudir tubos do mesmo tipo de pasta (25LA/6P4L) com teores de humidade inferiores (39,0 % em (A) e 42,3 % em (B) contra 45,8 % na extrusora de êmbolo). Esta possibilidade, vantajosa do ponto de vista tecnológico (menor quantidade de água a remover durante a secagem e menor retracção), só é possível pelas elevadas pressões de extrusão envolvidas, principalmente impostas pela hélice final.

Como seria de esperar, o posicionamento relativo das curvas de pressão, para cada fieira, é idêntico ao registado aquando da extrusão de êmbolo e é, consequentemente, dependente da respectiva área de extrusão.

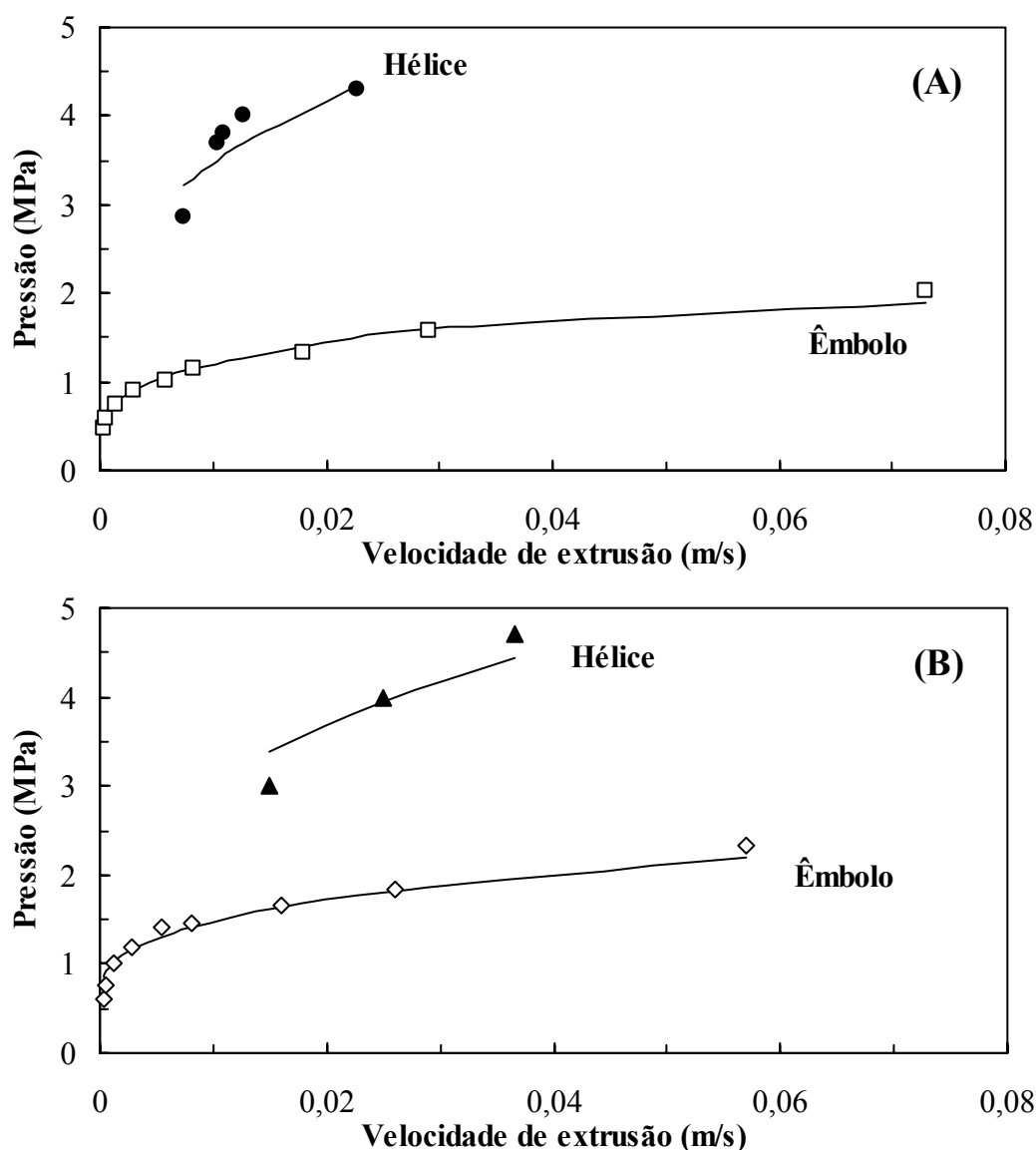


Figura 3.62 - Comparação entre os resultados obtidos com a extrusora de êmbolo e com a de hélice, para a fieira F30. (A) pasta 42LA/2P2L32,8H, (B) pasta 25LA/6P4L45,8H.

A Figura 3.62 compara os resultados obtidos com as extrusoras de êmbolo e de hélices (com F30) para as pastas 42LA/2P2I32,8 (A) e 25LA/6P4L45,8H (B). O reflexo da forte pressão exercida pela hélice traduz-se, obviamente, em pressões finais mais elevadas, quando comparadas com os valores registados na extrusora de êmbolo. A dificuldade em obter um maior número de pontos experimentais com a extrusora de hélices, limita este tipo de comparação, mas a evolução da pressão total de extrusão é semelhante à registada com a extrusora de êmbolo.

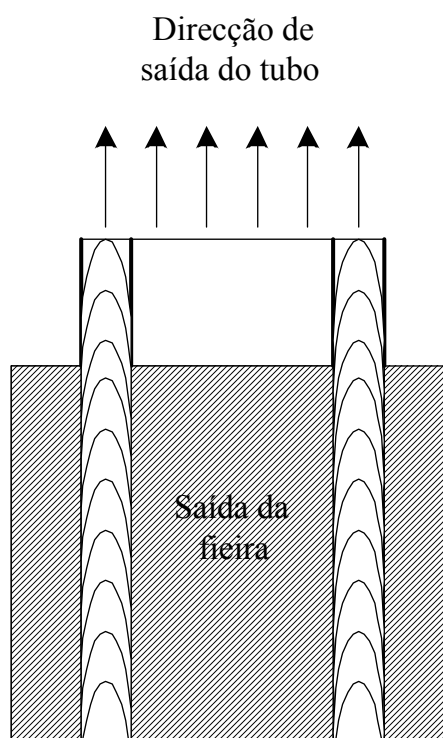
A elevada pressão exercida na zona da câmara de trabalho da hélice final, que tem origem no elevado contacto *pasta/superfície metálica* (quer das paredes internas da câmara quer da própria hélice) e na velocidade de rotação da própria hélice (cerca de 62-120 rpm) dão origem a fluxos paralelos, que “deslizam” ao longo do canal helicoidal da hélice<sup>26</sup>. No entanto, como se viu, os diferentes tipos de fluxo mantêm-se durante a passagem da pasta através da fieira. No sentido de tentar visualizar os diferentes fluxos que ocorrem durante a extrusão (p.ex. através de laminações), congelaram-se tubos ocos acabados de extrudir (-18°C durante 24 horas)<sup>27</sup>. Posteriormente os tubos foram secos (110°C), cozidos (1300°C) e cortados transversal e longitudinalmente. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 3.63.

Da observação da fotografia 3.63-A e respectivo esquema 3.63-B verifica-se, em corte longitudinal, a existência de laminações criadas pelo fluxo paralelo (do tipo *diferencial laminar*) esquematicamente representado em (B) e predominantemente desenvolvido na parte final do processo de extrusão (saída da fieira).

Em (C) e (D) apresentam-se cortes transversais de um tubo, em fotografia e em esquema, respectivamente. Como se pode verificar, há indícios claros da existência de um fluxo convergente, que, dada a forma apresentada, ocorre na zona de fixação do prisioneiro central. Aí, a geometria interna da fieira obriga à “divisão” da pasta em quatro e à convergência do fluxo plástico para atravessar os orifícios simetricamente distribuídos (ver fotografia D da Figura 2.7).



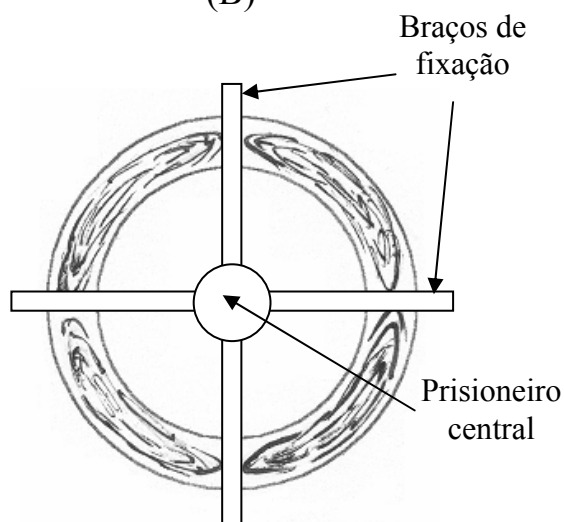
(A)



(B)



(C)



(D)

Figura 3.63 - Fotos e esquemas representativos de fluxos paralelos (A) e (B) e de fluxos convergentes (C) e (D), respectivamente.

### 3.5.5. Comentários finais

As diferentes equações definidas pelo modelo de Benbow descrevem o comportamento das pastas LA durante a extrusão de tubos, ocos e maciços. Por outro lado, confirma-se existir

uma correspondência entre o comportamento reológico e a extrudibilidade das pastas, o que permite encarar a extrusora de êmbolo como um reómetro.

O coeficiente de fricção,  $\mu$ , parece ser um bom indicador do grau de extrudibilidade da pasta e o contributo dos diferentes tipos de fluxos plásticos, que podem ocorrer no interior de uma fieira, pode ser aferido através das componentes  $\alpha V^n$  e  $\beta V^m$ .

Na extrusora de hélices, embora mais limitada em termos de velocidades de extrusão, é possível trabalhar com pastas menos húmidas, graças à elevada pressão de extrusão transmitida pela hélice final. Os fluxos são, aparentemente, do mesmo tipo que os observados na extrusora de êmbolo.

A adição de plastificantes e lubrificantes aumenta a velocidade de extrusão nos dois tipos de extrusoras, essencialmente à custa do aumento do fluxo plástico no interior da fieira.

### 3.6. Caracterização eléctrica

A caracterização eléctrica dos corpos cerâmicos obtidos a partir das composições estabelecidas anteriormente (que incorporam lama de anodização) foi realizada por espectroscopia de impedância. A escolha desta técnica deveu-se não só às facilidades laboratoriais disponíveis mas também ao conhecimento das suas potencialidades na avaliação da evolução estrutural e microestrutural, donde se destaca por exemplo:

- acompanhamento da hidratação de massas cimentosas e argamassas<sup>28-32</sup>,
- sinterização de argilas prensadas<sup>33,34</sup>,
- contaminação de matrizes aluminosas<sup>35</sup>,
- sinterização de cerâmicos à base de zircónia e ítria<sup>36</sup>,
- fissuras e poros em materiais à base de zircónia<sup>37</sup>,
- degradação de sensores de oxigénio à base de zircónia<sup>38</sup>.

Nesse sentido a espectroscopia de impedância foi usada para avaliar as propriedades eléctricas de amostras cruas e sinterizadas, processadas por diferentes técnicas (prensagem a seco, enchimento e extrusão). Imagens de MEV foram também usadas para auxiliar na interpretação das respostas eléctricas.



### 3.6.1. Composição 100LA

As Figuras 3.64 e 3.65 apresentam, respectivamente, os espectros de impedância e a representação de Arrhenius da evolução da condutividade de amostras de 100LA prensadas e sinterizadas a diferentes temperaturas (composição à base de  $\alpha$ -alumina). A elevada resistividade das amostras limitou a temperatura de medição a valores iguais ou superiores a 500°C.

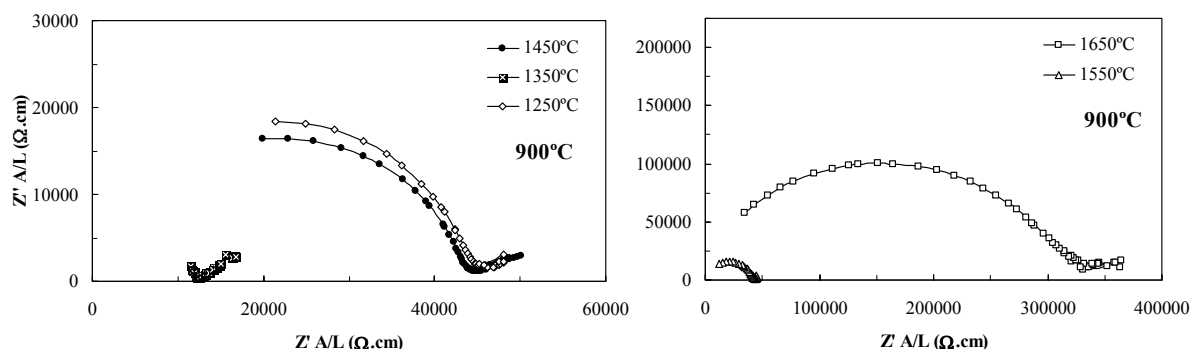


Figura 3.64 - Espectros de impedância de amostras de 100LA prensadas e sinterizadas a diferentes temperaturas (1 hora de patamar), obtidos a 900°C.

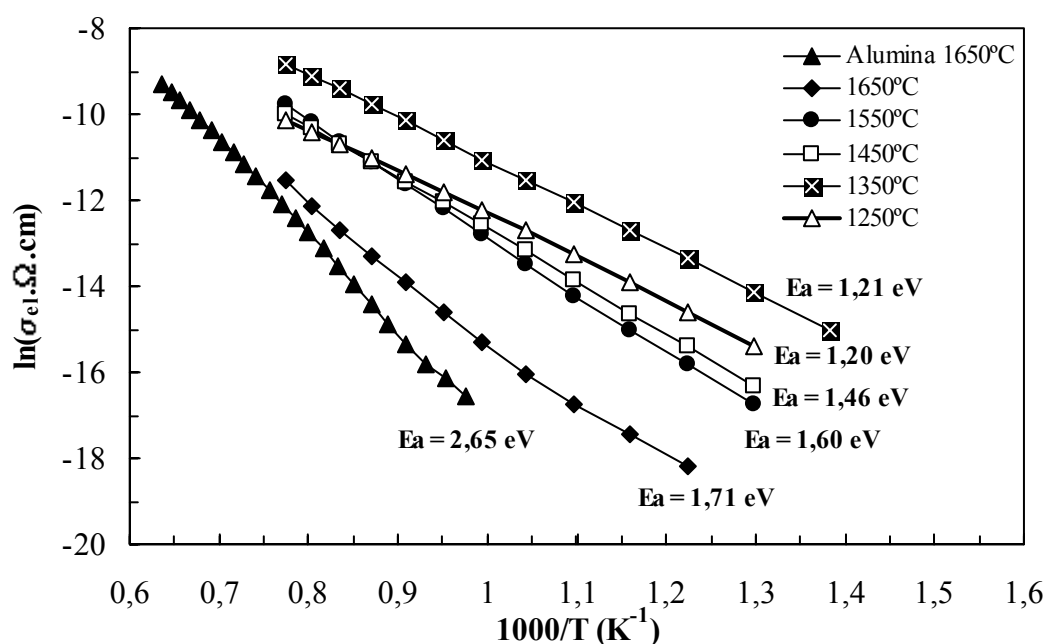


Figura 3.65 - Representação de Arrhenius da evolução da condutividade eléctrica de amostras prensadas de 100LA sinterizadas a diferentes temperaturas. Para comparação, incluem-se resultados de alumina comercial prensada e sinterizada a 1650°C. Indicam-se os valores de energia de activação, com todos os coeficientes de correlação superiores a 0,99.

Aparentemente, a resposta intrínseca do material é traduzida por um só arco ligeiramente abatido, Figura 3.64. O grau de abatimento dos arcos pode ser confirmado pelo valor de  $n$  na equação que define a impedância ( $Z$ ) do *elemento de fase constante* ( $Q_{el}$ ),  $Z = K^{-1} (j\omega)^{-n}$ , em que  $\omega$  é a frequência angular e  $j = \sqrt{-1}$  (quando  $n = 1$  o elemento de fase constante é um condensador ideal, quando  $n = 0$  o elemento de fase constante é uma resistência pura)<sup>33</sup>. Os valores de  $n$  oscilam entre 0,88 - 1, confirmando o reduzido abatimento e um comportamento afastado de uma resistência pura. O arco que se começa a desenhar na zona de baixas frequências corresponde à resposta da interface amostra/eléctrodo, aqui simplesmente designado como arco de eléctrodo<sup>33</sup>.

A evolução com a temperatura de sinterização não é monótona e parece reflectir a evolução estrutural/microestrutural. Entre 1250°C e 1350°C, o processo de sinterização é muito activo, prevendo-se que ocorra supressão de poros e a combinação entre elementos precursores, com formação de fases de existência intermédia e transitória (p.e., a espinela  $MgAl_2O_4$ ). Durante este período completam-se as reacções de decomposição (anteriormente referidas, Figura 3.1) e a formação de  $\alpha$ -alumina é incipiente. Esta evolução acarreta um esperado aumento de condutividade eléctrica (Figura 3.65).

O aumento progressivo da resistividade, entre 1350 e 1650°C, ocorre durante o período em que a fase maioritária é a  $\alpha$ -alumina e em que o esperado aumento do tamanho dos seus grãos, pode originar uma diminuição do número de fronteiras e uma consequente diminuição do efeito de percolação<sup>34,35</sup> da fase vítrea. Dada a elevada resistividade dos grãos aluminosos admite-se que o arco de impedância possa ser atribuído à condução através das fronteiras de grão. A verificar-se esta hipótese, a condução eléctrica seria assegurada pela fase vítrea, que envolve os grãos de  $Al_2O_3$ , e onde se prevê a presença da maioria das impurezas existentes (p.e.,  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$  e  $TiO_2$ ). Esta situação é oposta à da generalidade dos estudos efectuados com espectroscopia de impedância em outros materiais, onde o grão é a fase condutora e a zona de fronteira a mais resistiva<sup>36-39</sup>.

As energias de activação estimadas para a condutividade,  $E_a$ , tendem a aumentar com a temperatura de sinterização, mas são sempre inferiores ao valor obtido com a alumina comercial ( $E_{a100LA} = 1,71-1,20$  eV;  $E_{aalumina} = 2,65$  eV) que é próximo do indicado em trabalhos anteriores ( $\approx 3$  eV, em  $Al_2O_3$  pura<sup>40</sup>). Esta diferença relativamente à alumina comercial justifica-se pelo facto de a condução, em 100LA, se efectuar através da fase vítrea das fronteiras de grão, rica em impurezas (catiões de superior mobilidade).

Na tentativa de detalhar esta evolução, registaram-se os espectros de impedância a 1250°C e 1300°C de amostras prensadas e pré-sinterizadas a essas temperaturas (Figuras 3.66 e 3.68). Confirma-se a diminuição de resistividade com o aumento do tempo de patamar, em consonância com a referida densificação (a microestrutura a 1250°C pode ser observada na Figura 3.67). A 1300°C, essas alterações parecem perdurar até cerca de 100 minutos.

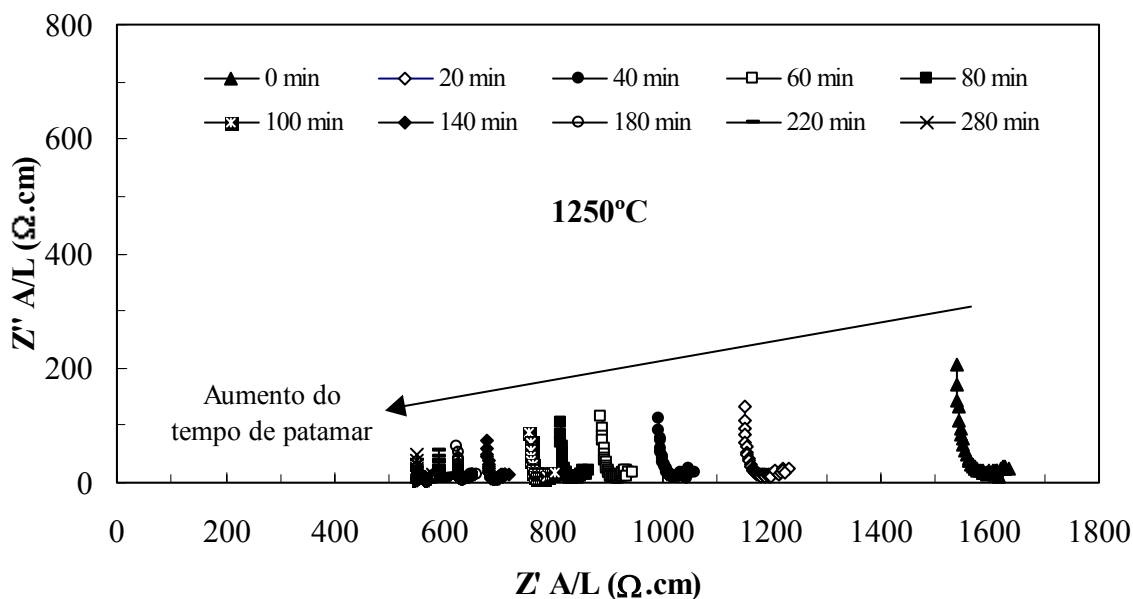


Figura 3.66 - Evolução dos espectros de impedância de uma amostra de 100LA prensada e pré-sinterizada a 1250°C, com o tempo de exposição a essa temperatura.

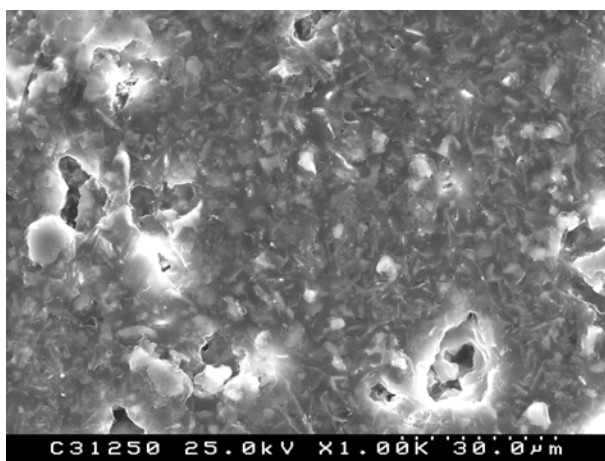


Figura 3.67 - Microestrutura da amostra de 100LA prensada e sinterizadas a 1250°C durante 1 hora.

Também a alumina de referência denota comportamento transiente consonante com alguma (lenta) evolução microestrutural, mas agora no sentido de um decréscimo de condutividade. Nesta amostra prevê-se o crescimento progressivo de grão (de baixa condutividade) sem formação de quantidade significativa de fase líquida (reduzido nível de impurezas) e sem ocorrência de outras reacções, e daí que o tempo de estabilização seja maior.

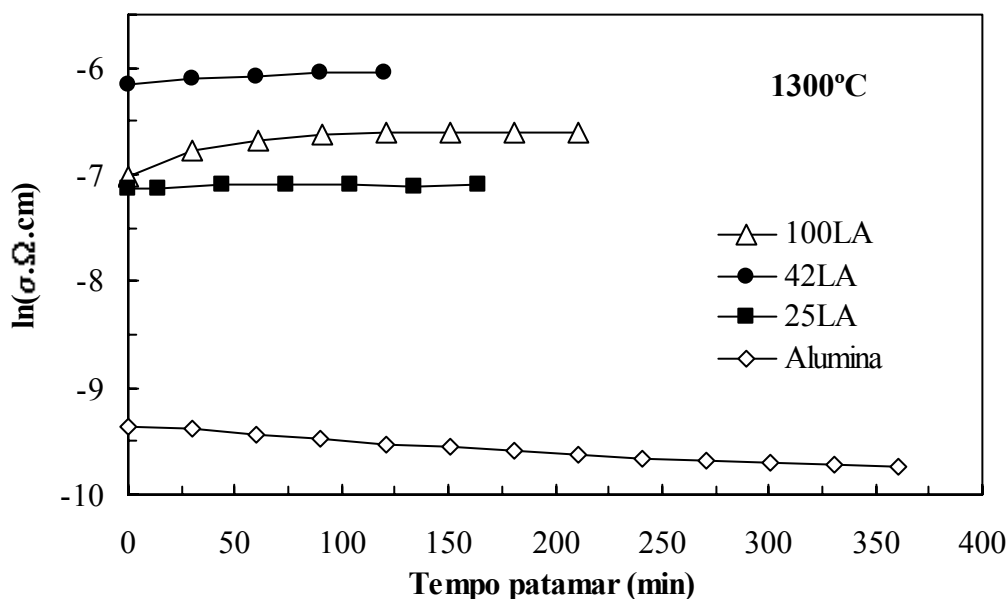
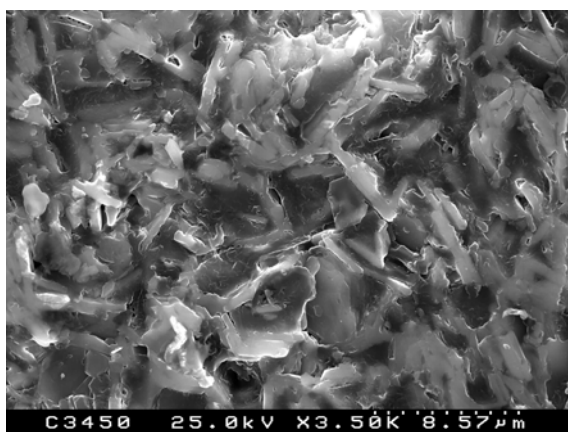


Figura 3.68 - Evolução da condutividade eléctrica em função do tempo de patamar a 1300°C, de amostras prensadas de 100LA, 42LA, 25LA e de alumina comercial.

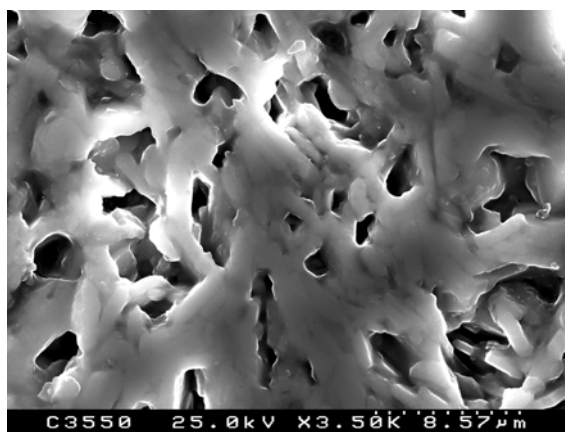
Acima de 1350°C as transformações estruturais atenuam-se e a 1450°C a  $\alpha$ -alumina é a fase dominante (Figura 3.13). À medida que a sua quantidade relativa aumenta, menos condutora se torna a amostra e ocorre, então, inversão na evolução da condutividade com a temperatura de sinterização (Figuras 3.64 e 3.65). A presença simultânea de pequena quantidade de  $\beta$ -alumina, detectável a partir de 1450°C (Figura 3.13), poderá ter alguma influência nos valores de condutividade obtidos, embora devesse originar aumento de condutividade e um outro arco nas medições de espectroscopia de impedância. No entanto, a sua diminuta fracção volúmica relativa torna a desconvolução, através das rotinas de ajuste usadas<sup>41</sup>, muito difícil.

A evolução é mais forte entre 1550-1650°C, em consonância com a intensificação do processo de densificação neste intervalo de temperaturas (a densidade relativa aumenta de

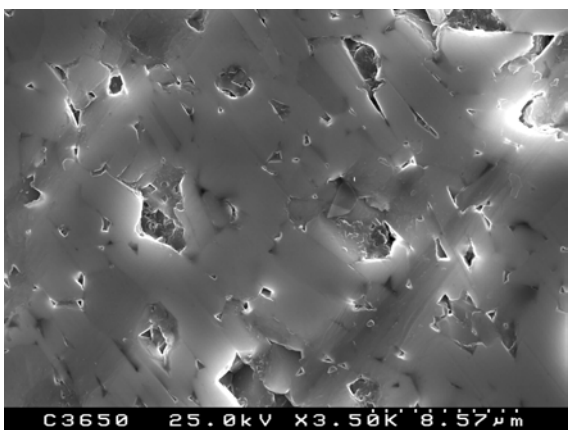
67,60 % para 91,05 %, Tabela 3.5), traduzido por um aumento do tamanho médio dos grãos (resistivos) de alumina (Tabela 3.20 e Figura 3.69-B e C) e, consequentemente, numa diminuição do número de fronteiras de grão. Esta evolução é concordante com a registada noutras propriedades (Tabela 3.5). A quantidade de fase vítrea, potencialmente melhor condutora, é pouco representativa nesta composição a 1650°C (cerca de 4,5%, Tabela 3.20, e como se pode confirmar na microestrutura da Figura 3.69-C, após ataque com ácido fluorídrico) mas está presente em cerca de 16 % a 1550°C, o que justifica o acentuado aumento da resistividade eléctrica entre estas duas temperaturas (Figura 3.65). Por outro lado, o menor tamanho de grão a 1550°C (ver Tabela 3.20) traduz-se num maior número de fronteiras de grão e num aumento do efeito de percolação através da amostra.



(A)



(B)



(C)

Figura 3.69 - Evolução microestrutural de 100LA prensada. (A) 1450°C, (B) 1550°C e (C) 1650°C. Amostras atacadas com HF.

A 1650°C, o comportamento tende a convergir para o da alumina comercial (CT 3000, Alcoa) sinterizada também a 1650°C, aparte o desfasamento de condutividade justificado pela diferença no teor relativo de impurezas. O maior valor de resistividade obtido a 1000°C ( $1,04 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ ) é contudo ligeiramente inferior ao referido na bibliografia<sup>40</sup> para alumina com 94% de pureza ( $5,0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ , também a 1000°C). Esta diferença de resistividade deve-se provavelmente à presença de alguma  $\beta$ -alumina e de maior quantidade de impurezas (cerca de 12%).

Tabela 3.20 - Medições estereológicas e respectivas densificações de 100LA prensada e sinterizada a diferentes temperaturas e durante 1 hora (densidade real de 3,6).

Temperatura (°C)	Alumina (%)	Porosidade (%)	Fase vítrea (%)	Tamanho médio de grão ( $\mu\text{m}$ )
1450	39,0	45,9	15,0	$0,82 \pm 0,12$
1550	50,9	32,4	16,7	$1,82 \pm 0,49$
1650	86,6	8,9	4,5	$4,21 \pm 1,70$

A evolução da frequência de relaxação,  $f_0$ , dada por  $\frac{1}{\rho \epsilon_r \epsilon_0}$ , em que  $\rho$  é a resistividade da

amostra e  $\epsilon_r$  e  $\epsilon_0$  são as permitividades dieléctricas, relativa e no vazio, respectivamente, pode ser observada na Figura 3.70 ( $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ ). Esta variável é frequentemente usada na identificação da componente morfológica dominante no processo de condução<sup>39</sup>.

Contudo, os resultados tendem a variar de forma monótona com as alterações de resistividade, uma vez que a capacidade da amostra,  $C$ , depende da permitividade dieléctrica relativa,  $\epsilon_r$ , que se mantém praticamente constante com a variação da

temperatura ( $C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{L}$ , em que  $L$  é a espessura e  $A$  a área de condução). Nesse sentido,

registra-se uma aumento de  $f_0$  entre 1250 e 1350°C e depois uma diminuição progressiva com o aumento da temperatura de sinterização.

O posicionamento relativo da alumina comercial sinterizada a 1650°C é também coerente com a gradação de condutividades.

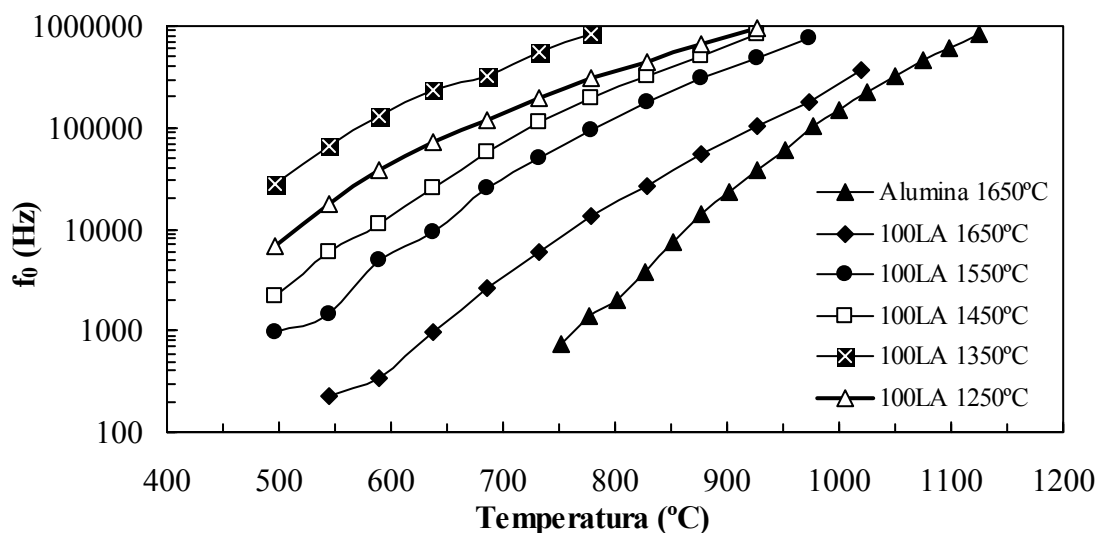


Figura 3.70 - Evolução da frequência de relaxação ( $f_0$ ) da composição 100LA prensada e de uma alumina comercial, em função da temperatura de medição.

Com o objectivo de acompanhar a sinterabilidade da composição 100LA por métodos eléctricos, avaliaram-se amostras prensadas, sinterizadas a 1550°C durante tempos diferentes. As respostas eléctricas são dadas na Figura 3.71.

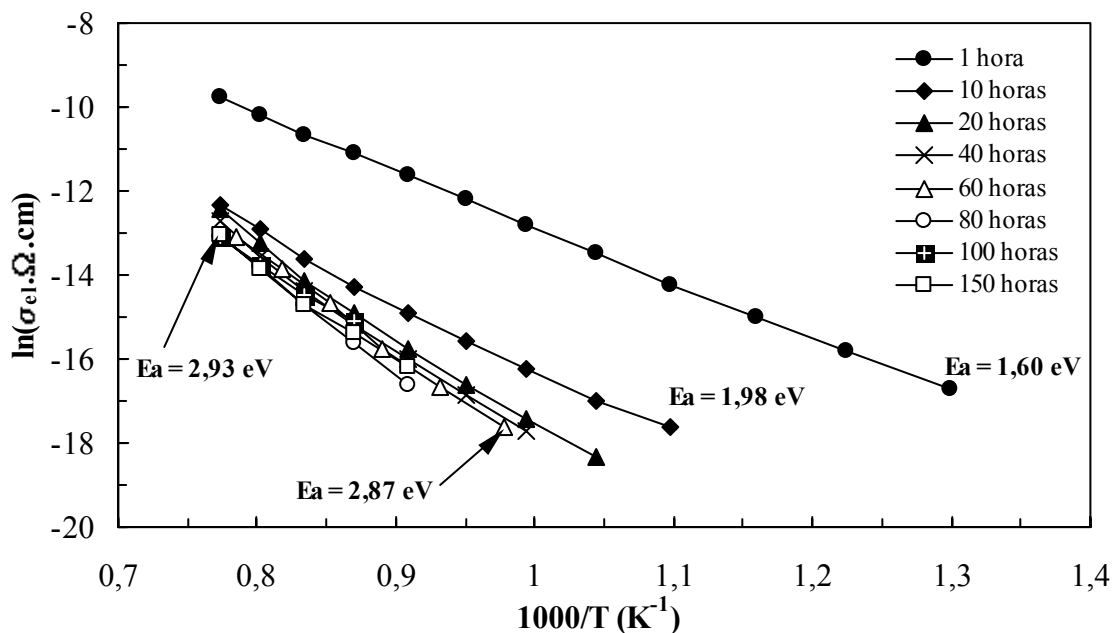


Figura 3.71 - Representação de Arrhenius da evolução da condutividade eléctrica de amostras prensadas de 100LA, sinterizadas a 1550°C durante tempos de patamar distintos. Os coeficientes de correlação são superiores a 0,996.

Como se pode constatar, Figuras 3.71 e 3.72, a resistividade eléctrica tende a aumentar com o prolongamento do tempo de exposição a 1550°C, de forma mais acentuada nas primeiras 10 horas. Entre 1 e 10 horas a resistividade aumenta cerca de uma ordem de grandeza (passa de 18 para 250 kΩ.cm), enquanto que de 10 para 100 horas a evolução é para o dobro (500 kΩ.cm a 100 horas). A energia de activação aumenta também e acima de 20 horas aproxima-se do valor previsto para a alumina pura ( $\approx 3,0$  eV). Estas tendências são coerentes com a evolução do crescimento de grão da  $\alpha$ -alumina, da quantidade de fase vítrea e da respectiva densificação, Figura 3.73 e Tabela 3.21.

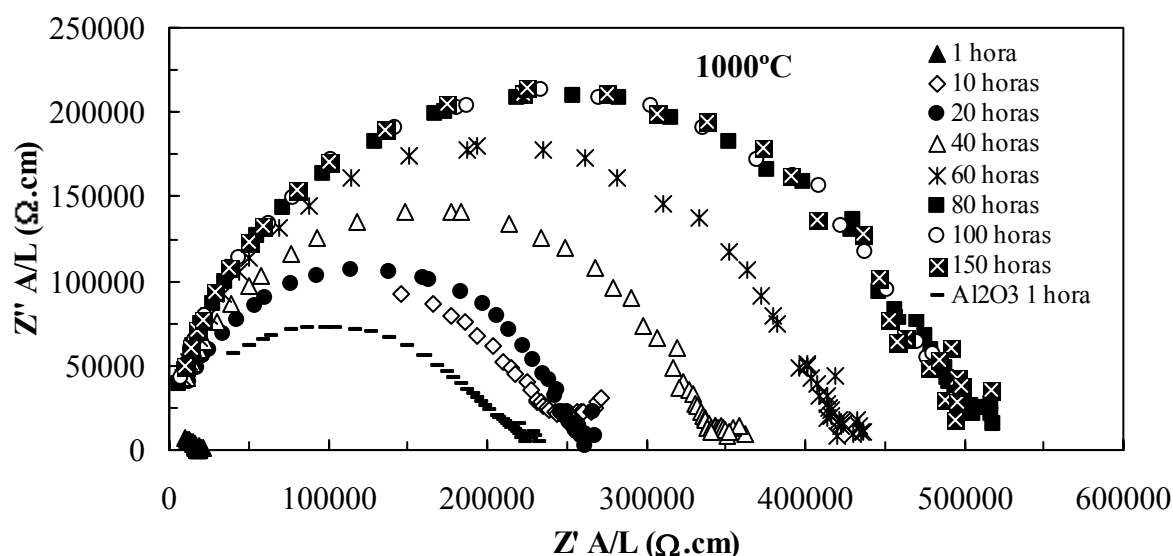


Figura 3.72 - Espectros de impedância obtidos a 1000°C, de amostras prensadas de 100LA sinterizadas a 1550°C durante tempos de patamar diferentes. Para comparação inclui-se a resposta de alumina comercial, prensada e sinterizada a 1550°C durante 1 hora.

Tabela 3.21 - Medições estereológicas e respectivas densificações de 100LA prensada e sinterizada a 1550°C, em função do tempo de sinterização (densidade real entre 3,6 - 4,0 ).

Tempo a 1550°C (h)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade relativa (%)	Alumina (%)	Porosidade (%)	Fase vítrea (%)	Tamanho médio de grão (μm)
1	2,70 ± 0,02	67,6	50,9	32,4	16,7	1,82 ± 0,49
10	3,45 ± 0,01	82,3	71,1	17,7	11,2	2,97 ± 0,64
20	3,47 ± 0,06	86,7	76,2	13,3	10,5	4,35 ± 1,19
40	3,50 ± 0,11	87,5	77,1	12,5	10,4	6,36 ± 2,57
60	3,51 ± 0,03	87,8	78,5	12,2	9,3	6,90 ± 1,93
80	3,56 ± 0,06	88,9	81,2	11,1	7,7	9,43 ± 3,34
100	3,57 ± 0,03	89,3	83,8	10,7	5,5	9,85 ± 3,78
150	3,58 ± 0,05	89,5	84,5	10,5	4,9	12,24 ± 3,86



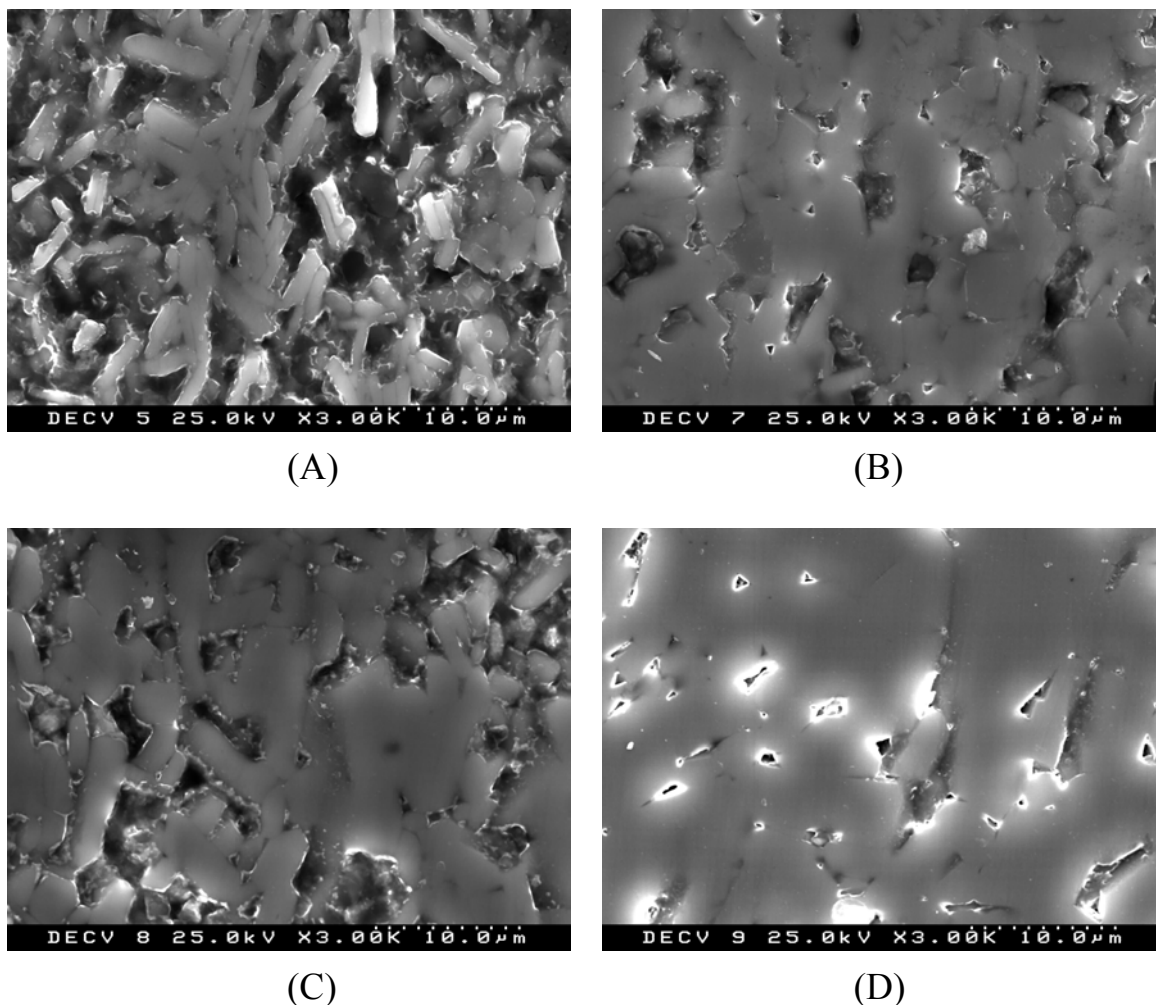


Figura 3.73 - Evolução microestrutural de 100LA prensada e sinterizada a 1550°C, com diferentes tempos de patamar. (A) 1 hora com ataque de HF, (B) 10 horas sem ataque de HF, (C) 10 horas com ataque de HF, (D) 150 horas com ataque de HF.

Como se pode observar, Tabela 3.21, a evolução microestrutural de 100LA com o aumento do tempo de sinterização a 1550°C corresponde à progressiva diminuição de porosidade que deveria originar um aumento da condutividade das amostras (dado o carácter isolante dos poros). No entanto, regista-se simultaneamente um aumento da fracção volúmica de  $\alpha$ -alumina, acompanhado por aumento do tamanho de grão, e consequente diminuição da quantidade de fase vítrea presente. Uma vez que a resistividade eléctrica de 100LA aumenta com o tempo de patamar, estes resultados confirmam que o mecanismo de condução é controlado pela quantidade de fase vítrea e pelo número de fronteiras de grão, ou seja, pela forma como se encontra espacialmente distribuída.

As microestruturas da Figura 3.73 confirmam a presença de fase vítrea a 10 horas (cerca de 11 %) detectável através de ataque com ácido fluorídrico (HF), durante 5 minutos, o que provoca ligeiras alterações nas imagens de microscopia electrónica. Para 150 horas (Figura 3.73-D) o efeito do aumento do tamanho de grão, previsivelmente por precipitação e dissolução de alumina, sobressai e o ataque com HF não revelou já grandes diferenças (teor de fase vítrea < 5 %).

Da Figura 3.72 podem estimar-se as frequências de relaxação características ( $f_0$ ), registando-se um decréscimo para tempos de sinterização mais longos (p.e.,  $f_0(10h) = 1,36 \times 10^5$  Hz,  $f_0(40h) = 1,09 \times 10^5$  Hz,  $f_0(100h) = 7,20 \times 10^4$  Hz). Esta evolução é ainda coerente com o mencionado crescimento de grão e a referida diminuição de fase vítrea, que se traduzem num aumento da resistividade.

A Figura 3.74 estabelece uma comparação entre o comportamento eléctrico observado em duas amostras sinterizadas a diferentes temperaturas (1550 e 1650°C) e com tempos diferentes, 150 horas e 1 hora, respectivamente. Refira-se ainda que para estas duas amostras de 100LA a reduzida quantidade de fase vítrea é muito semelhante (4,9 e 4,5 %, respectivamente) e a porosidade muito próxima (10,5 e 8,9 %).

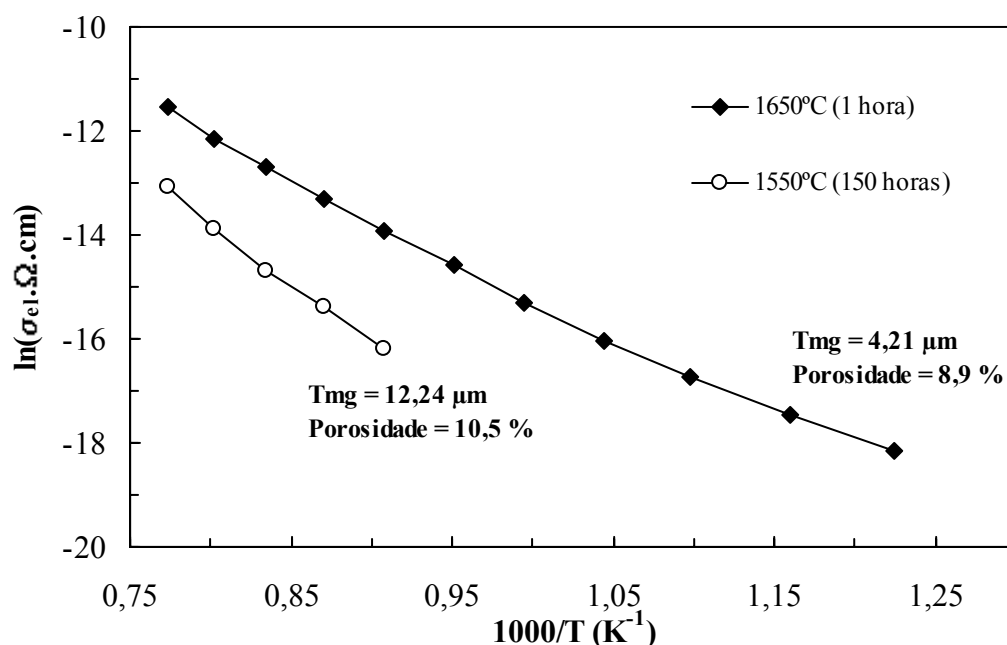


Figura 3.74 - Representação de Arrhenius da evolução da condutividade eléctrica de amostras prensadas de 100LA, sinterizadas a 1550 e 1650°C durante tempos distintos.

A Figura 3.74 sugere que o tamanho médio de grão (Tmg) e, implicitamente, o número de fronteiras disponíveis para a condução, são factores preponderantes no comportamento eléctrico deste tipo de amostras. Confirma-se que quanto maiores se tornam os grãos de  $\alpha$ -alumina, menor será o número de fronteiras disponíveis para condução e menor a condutividade eléctrica das amostras.

A aplicabilidade de modelos matemáticos para descrever a evolução da condutividade eléctrica de compósitos deste tipo tem vindo a ser estudada. Rodrigues<sup>39</sup> testou vários modelos na tentativa de ajustar resultados experimentais de condutividade obtidos com compósitos de YSZ-vidro, facilmente transponível para a situação actual com a ressalva de ser a fase vítrea agora a componente condutora e os grãos de alumina a fase isolante. Um dos modelos indicados para este tipo de materiais é o “*Modelo Geral dos Meios Efectivos*” (MGME) e que é descrito pela equação<sup>42</sup>:

$$\frac{f\left(\sigma_l^{1/z} - \sigma_m^{1/z}\right)}{\sigma_l^{1/z} - A'\sigma_m^{1/z}} + \frac{(1-f)\left(\sigma_h^{1/z} - \sigma_m^{1/z}\right)}{\sigma_h^{1/z} - A'\sigma_m^{1/z}} = 0 \quad (3.19)$$

Em que  $\sigma_l$ ,  $\sigma_h$  e  $\sigma_m$  são a condutividade da fase menos condutora, da fase condutora e da mistura, respectivamente,  $f$  é a fracção volúmica da fase menos condutora e  $A'$  é uma constante definida por:

$$A' = \frac{f_c}{(1-f_c)} \quad (3.20)$$

e onde  $f_c$  é a *fracção volúmica crítica* da fase menos condutora (limite de percolação)<sup>42</sup>.

D.S. McLachlan et al.<sup>42,43</sup> indicam que “ $z$ ” é um parâmetro morfológico, relacionado com a forma das partículas e com a sua distribuição espacial no compósito, e que pode ser definido por:

$$z = \frac{f_c}{1-L_f} \quad (3.21)$$

em que  $L_f$  é um coeficiente de “desmagnetização ou de despolarização” característico da fase de baixa condutividade. Segundo estes autores aceita-se que  $z$  varie normalmente

entre 1,65 - 2,0, no entanto indicam trabalhos experimentais em que este parâmetro morfológico assume valores inferiores a 1,65<sup>42,43</sup> e por vezes bem superiores a 2 (3,0 e 4,49<sup>42</sup>, e até de 21,4<sup>43</sup>).

Outro modelo aplicável a este tipo de compósitos é a “*Teoria dos Meios Efectivos*” (TME) que decorre da anterior e que pode ser descrito, para o caso de partículas não esféricas orientadas aleatoriamente, por<sup>39,43</sup>:

$$\sigma_m = \sigma_h (1 - m_f f) \quad (3.22)$$

onde  $m_f$  é um termo característico do sistema em estudo.

Finalmente, existe a *Regra de Mistura* também conhecida como *regra das misturas logarítmicas* e que, para o caso da condutividade eléctrica, pode ser descrita pela equação<sup>39,42</sup>:

$$\log \sigma_m = f \log \sigma_l + (1 - f) \log \sigma_h \quad (3.23)$$

A aplicabilidade destes modelos na composição 100LA foi testada nas amostras sinterizadas a 1550°C, com diferentes tempos de patamar. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 3.75.

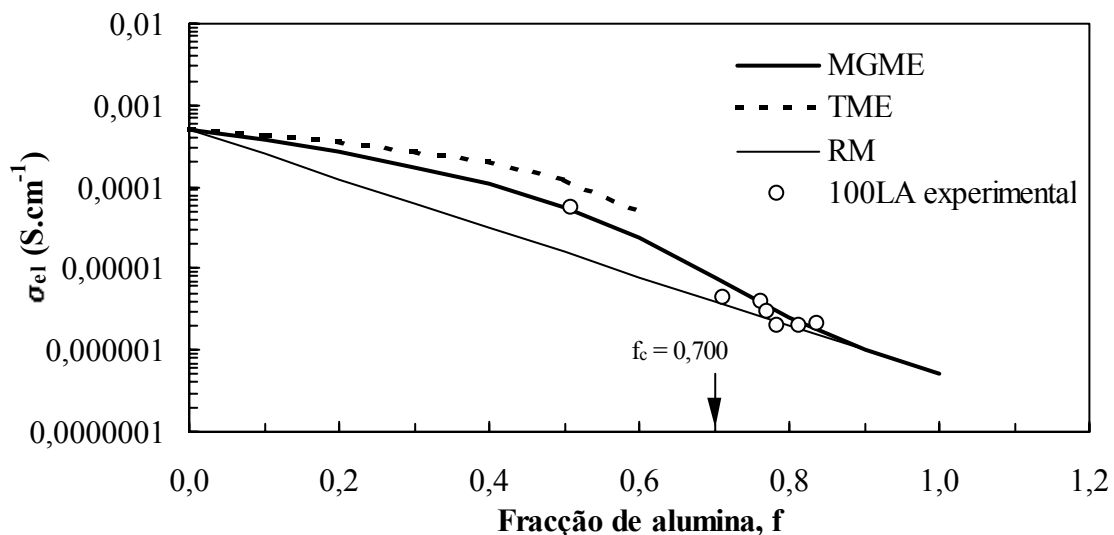


Figura 3.75 - Resultado da aplicação de diferentes modelos matemáticos na evolução da condutividade a 1000°C de 100LA sinterizada a 1550°C, em função da fracção de alumina formada a diferentes tempos de patamar. Em que  $m_f = 1,5$ ;  $z = 2$  e  $f_c = 0,700$ .

A Figura 3.75 mostra que o MGME é o modelo que melhor descreve a evolução da condutividade de 100LA, sinterizada a 1550°C, em função da fracção da fase menos condutora ( $\alpha$ -alumina). A Teoria do Meios Efectivos (TME) embora siga os valores de condutividade quando são elevados, falha na zona de baixa condutividade. A Regra de Mistura (RM) acompanha os resultados experimentais quando a fracção isolante é elevada, mas mostrou-se desajustada para valores de  $f$  inferiores a 0,7.

Uma vez que o MGME se revelou mais adequado para descrever os resultados experimentais, realizaram-se os ajustes com este modelo, para diferentes temperaturas de medição de impedância, fixando os dois parâmetros afectos às características morfológicas ( $z = 2$  e  $f_c = 0,700$ ). Deste modo, foi possível estimar as condutividades da fase mais e menos condutora (da fase vítrea e da  $\alpha$ -alumina, respectivamente). Os resultados obtidos apresentam-se, em representação de Arrhenius, na Figura 3.76.

A linearidade na evolução das condutividades das fases condutora e isolante de 100LA (calculadas através do MGME), confirma a aplicabilidade do modelo à descrição do comportamento eléctrico das amostras. O MGME indica também ser a fase vítrea a responsável pela condução eléctrica, com um valor de energia de activação dentro da gama de valores registados experimentalmente com as amostras 100LA sinterizadas a diferentes temperaturas (entre 1,21 - 1,71 eV, ver Figura 3.65). A fase isolante possui  $E_a = 3,38$  eV, que é um valor ligeiramente superior aos valores indicados para a alumina ( $\approx 3,0$  eV, Tabela 1.2).

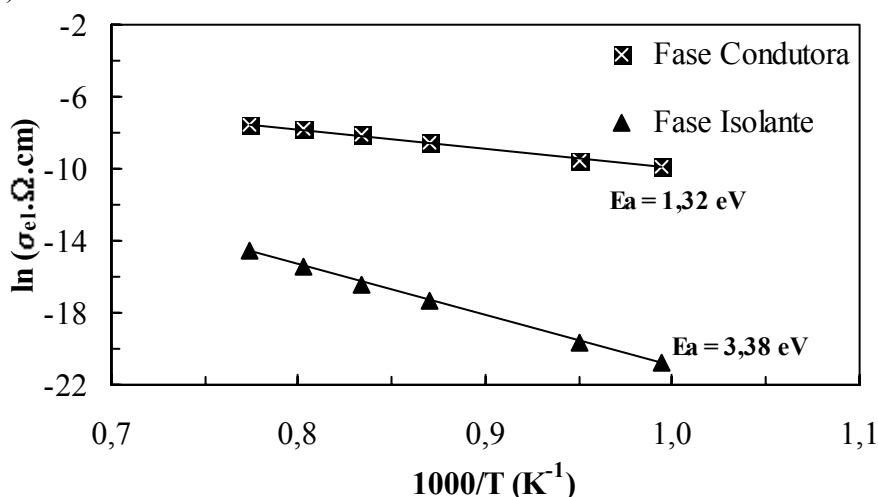


Figura 3.76 - Representação de Arrhenius da evolução da condutividade da fase isolante e condutora para a composição 100LA sinterizada a 1550°C. Indicam-se ainda os valores de energia de activação (coeficientes de correlação superiores a 0,997).

O modelo aponta para um *limite de percolação*,  $f_c$ , de 0,700. Considerando a fracção volúmica da fase condutora,  $\Phi_c$ , dada por  $(1-f_c)$  e um valor médio de porosidade de cerca de 10 % para amostras sinterizadas com patamares mais longos, conclui-se que o limite de percolação, quando os grãos arredondados de  $\alpha$ -alumina se encontram bem desenvolvidos, se situa próximo de 20 % de fase vítrea.

A sinterização a 1650°C parece fazer surgir sinais de sobrecozimento, em particular em amostras extrudidas e aditivadas (com diferentes teores de plastificante e lubrificante) Figura 3.77, uma vez que são estas amostras que possuem superior sinterabilidade, como adiante se discute (também surge em 100LA prensado, mas de forma menos visível). A sobrecozedura caracteriza-se por excessiva formação de fase líquida e/ou criação de poros, dada a elevada pressão de vapor de alguns constituintes. Em casos extremos, surgem deformações e empenos visíveis a olho nú. O comportamento eléctrico destas amostras foi também analisado por espectroscopia de impedância, Figura 3.78.

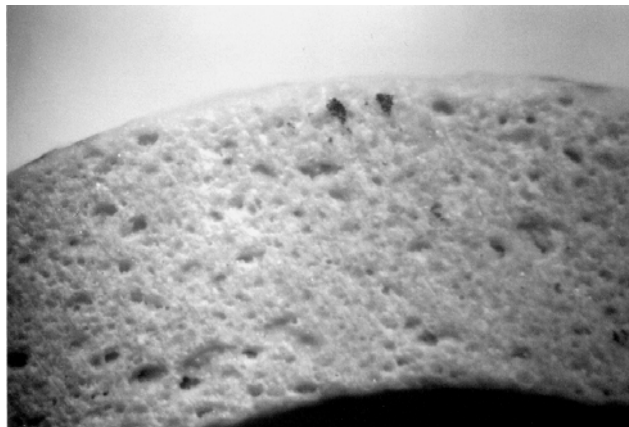


Figura 3.77 - Fotografia (x33) de uma secção de tubo 100LA extrudido e sinterizado a 1650°C, durante 10 horas, com sinais de sobrecozimento.

A primeira alteração nos espectros é a presença de um novo arco, localizado a frequências intermédias entre a resposta do material e a resposta de eléctrodo. É um arco aparentemente mais abatido que os restantes e segundo Dessemond et al.<sup>37</sup> está relacionado com a porosidade entretanto formada na amostra em condições extremas de sobrecozimento.

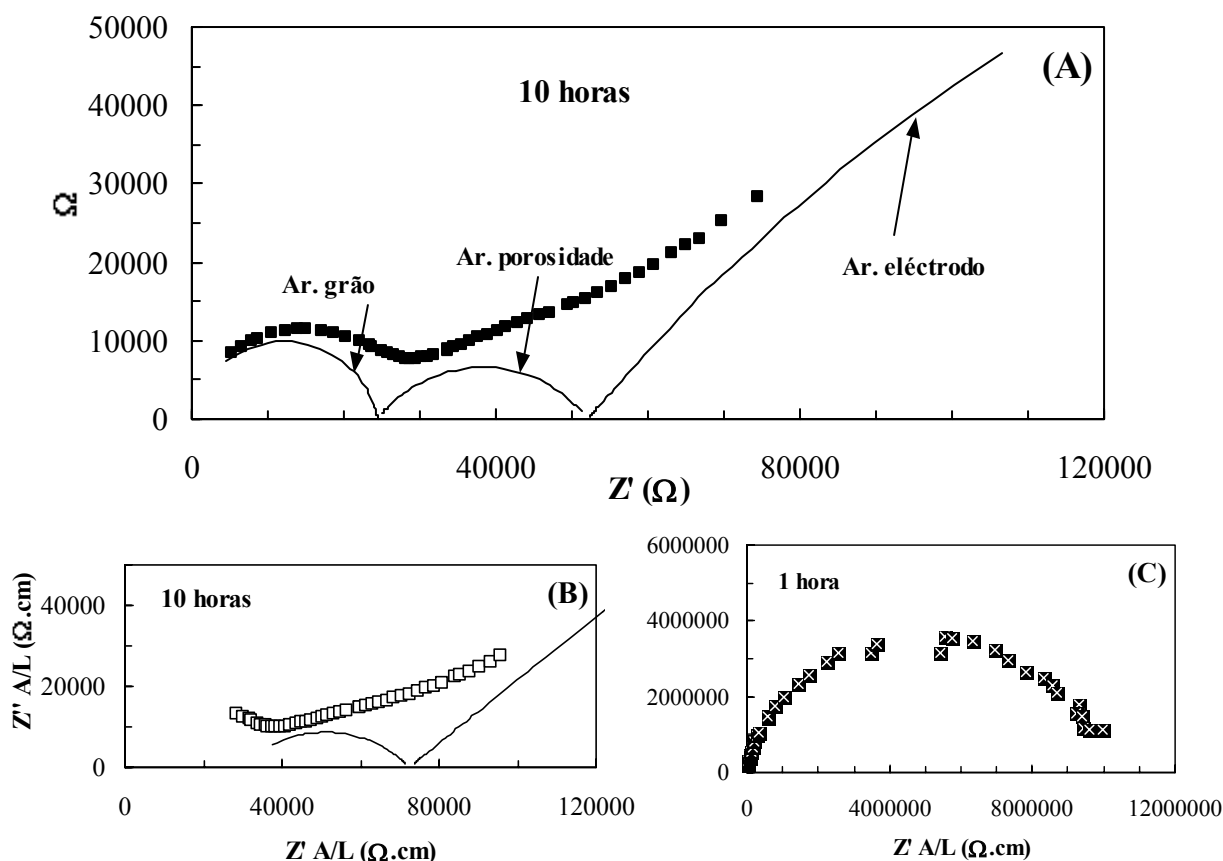


Figura 3.78 - Espectros de impedância de amostras extrudidas de 100LA, sinterizadas a 1650°C e denotando sinais de sobrecozedura. (A) patamar de 10 horas e medição a 450°C (visualização dos três arcos independentes); medições a 600°C, (B) para patamares de 10 horas e (C) 1 hora.

Deve realçar-se ainda, Figura 3.78-B e C, o decréscimo de resistividade do material (a 600°C,  $Z'$  diminui de  $\approx 10000 \text{ k}\Omega.cm$  para  $\approx 40 \text{ k}\Omega.cm$ , ou seja, cerca de 250 vezes), em virtude da formação de maior quantidade de fase líquida, que após arrefecimento se traduz num aumento da fracção vítrea da amostra. O aumento da fracção volúmica de fase vítrea, relativamente rica em iões condutores como o  $\text{Na}^+$ , resulta num aumento da condutividade da amostra, apesar do aumento da porosidade poder originar acréscimo de resistividade eléctrica.

### 3.6.1.1. Evolução durante o aquecimento

A relação entre a microestrutura e o comportamento eléctrico motivou a realização de estudos adicionais de acompanhamento do processo de aquecimento numa fase mais precoce. A Figura 3.79 mostra a curva de Arrhenius da condutividade eléctrica de amostras

extrudidas, que não foram sujeitas a sinterização prévia e avaliadas durante o aquecimento, conjuntamente com a evolução dilatométrica.

Para comparação testaram-se ainda amostras: (i) 100LA pré-sinterizada a 1650°C; (ii) alumina comercial, também crua e pré-sinterizada. São interessantes alguns detalhes da relação entre a evolução estrutural/microestrutural e o comportamento eléctrico, ainda que a elevada complexidade desta dependência exigisse um estudo muito mais profundo e, por isso, fora do âmbito desta tese. Por ora, realçam-se as tendências mais notórias.

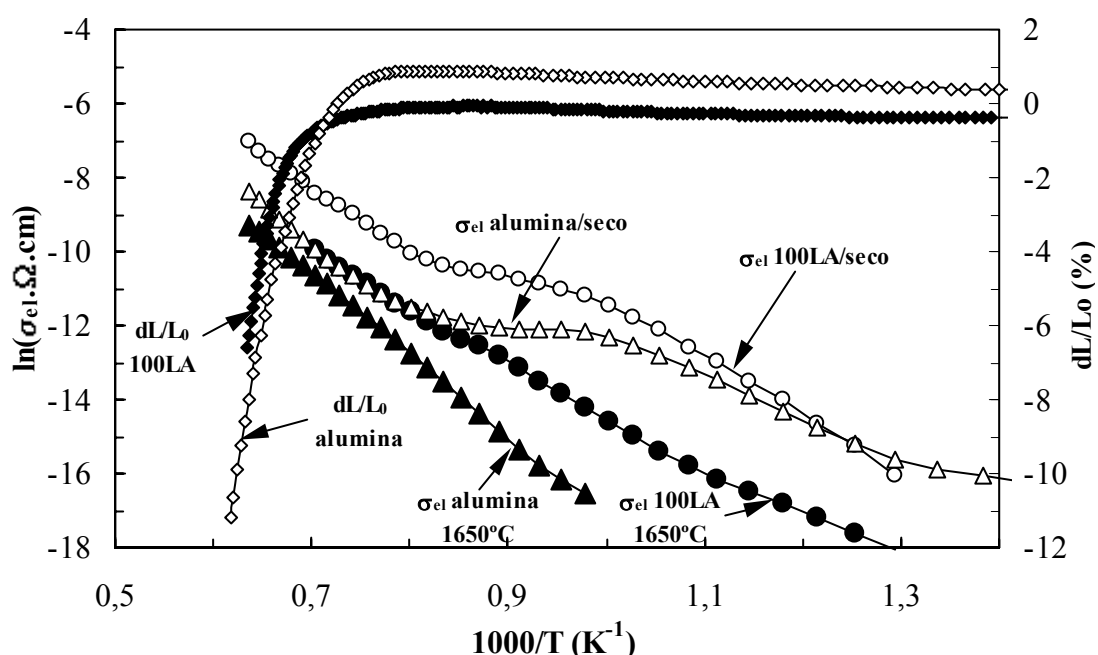


Figura 3.79 - Representação de Arrhenius da evolução da condutividade eléctrica ( $\sigma_{el}$ ) e da contracção linear de amostras extrudidas de 100LA e de alumina comercial CT 3000 (secas e após sinterização a 1650°C) estimadas durante a calcinação. Aquecimento a 2°C/min.

Com o aquecimento, a condutividade da amostra crua de 100LA aumenta progressivamente, registando-se um patamar entre 700 e 950°C. Esta evolução traduz alterações de natureza estrutural, uma vez que a consolidação microestrutural por retracção só se espera que tenha início acima de 1050-1100°C. Nesta altura, a curva de condutividade retoma o andamento anterior. O mencionado patamar poderá ser causado por dois fenómenos: (i) decomposição de sulfato de alumínio, com início por volta de 780°C e responsável pelo aumento de porosidade interna (dada a libertação gasosa de  $\text{SO}_3$ ) e, consequentemente, pelo aumento da resistividade eléctrica da amostra; (ii) coalescência de poros, com aumento do tamanho médio de poro por eliminação dos mais finos.



Com o contínuo aumento da temperatura tem início o processo de sinterização, que é acompanhado por uma retracção da amostra e a condutividade retoma o aumento que lhe é característico ( $\sigma_{el}$  aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura, podendo o processo ser inclusivamente auxiliado pela densificação da amostra).

O fenómeno (i) é pouco plausível na alumina comercial mas pode ter um contributo de relevo na amostra 100LA. O segundo fenómeno (ii) justifica a evolução da condutividade eléctrica na amostra comercial. Também neste caso quando a retracção da amostra tem início a evolução da condutividade retoma o andamento inicial.

Nas amostras previamente sinterizadas a 1650°C estes dois fenómenos já não ocorrem e a condutividade aumenta a uma taxa uniforme com o aumento da temperatura. Dada a reduzida quantidade de impurezas na alumina comercial (cerca de 0,3%<sup>44</sup>), os valores de condutividade são inferiores e concordantes com os resultados apresentados por diversos investigadores (Figura 1.5).

Para tentar esclarecer a causa da mencionada inflexão avaliou-se o comportamento eléctrico de amostras de 100LA à temperatura de pré-sinterização (800, 900, 950 e 1000°C) e em função do tempo de medição até se atingir comportamento estacionário. Os espectros de impedância são indicados nas Figuras 3.80-3.83.

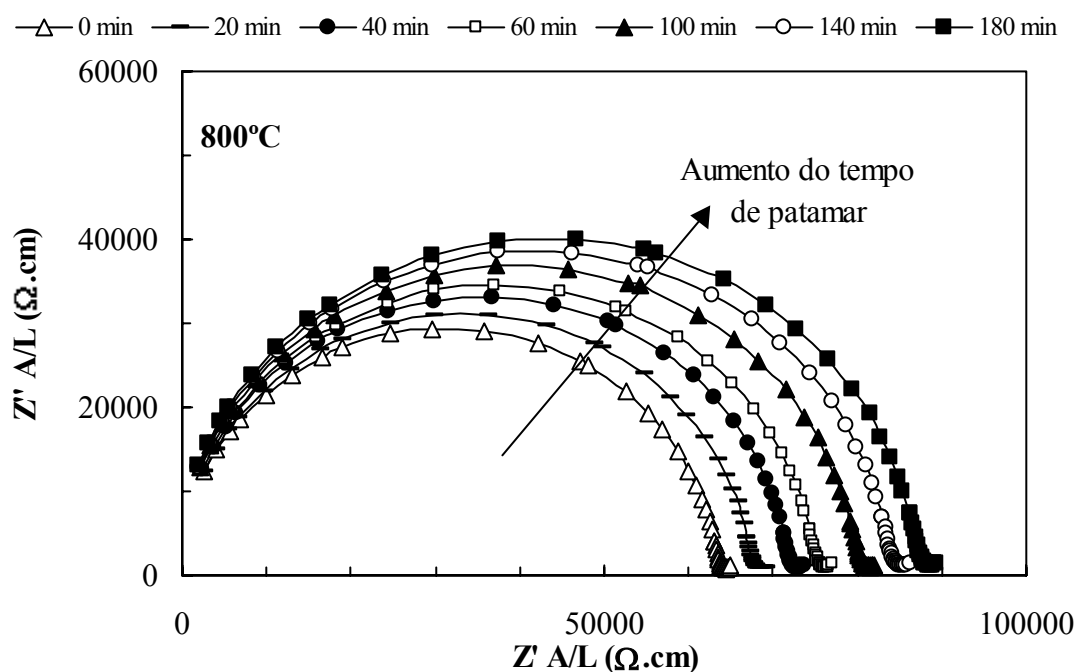


Figura 3.80 - Espectros de impedância de amostras extrudidas de 100LA, pré-sinterizadas a 800°C, para diferentes tempos de exposição à referida temperatura.

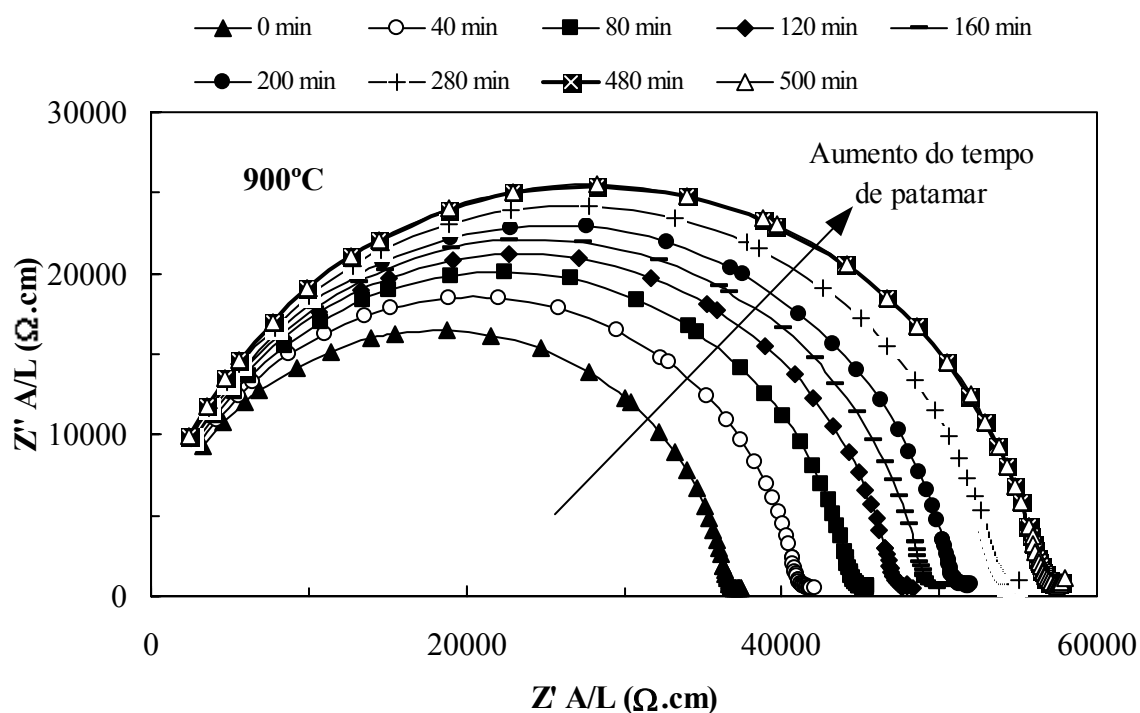


Figura 3.81 - Espectros de impedância de amostras extrudidas de 100LA, pré-sinterizadas a 900°C, para diferentes tempos de exposição à referida temperatura.

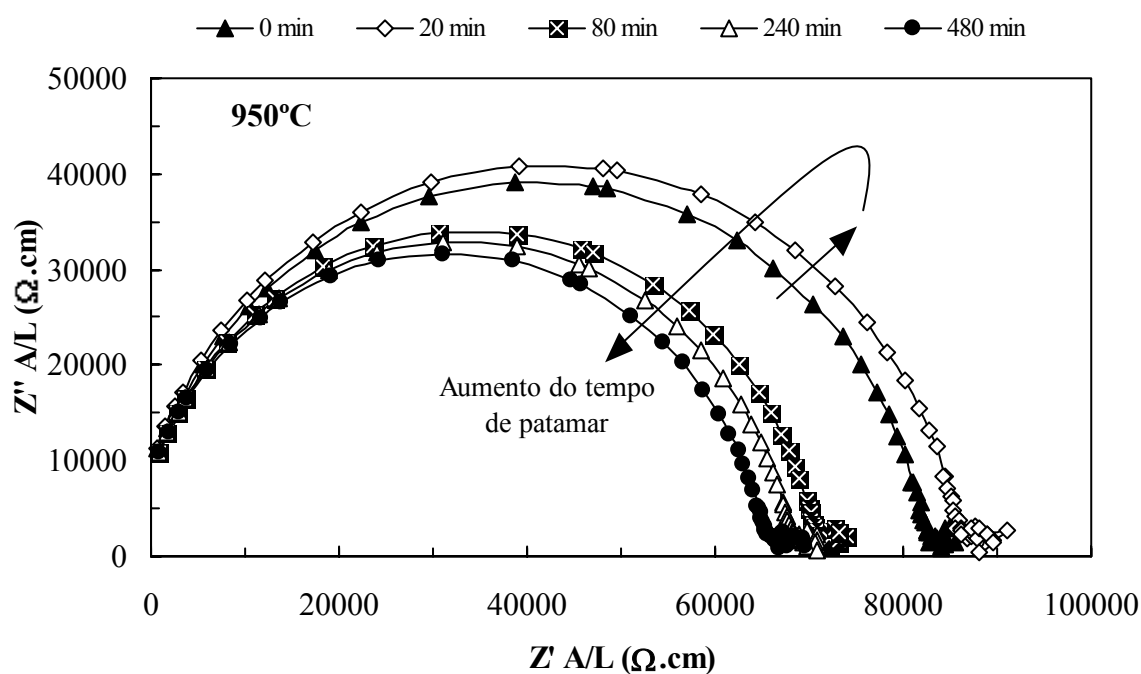


Figura 3.82 - Espectros de impedância de amostras extrudidas de 100LA, pré-sinterizadas a 950°C, para diferentes tempos de exposição à referida temperatura.

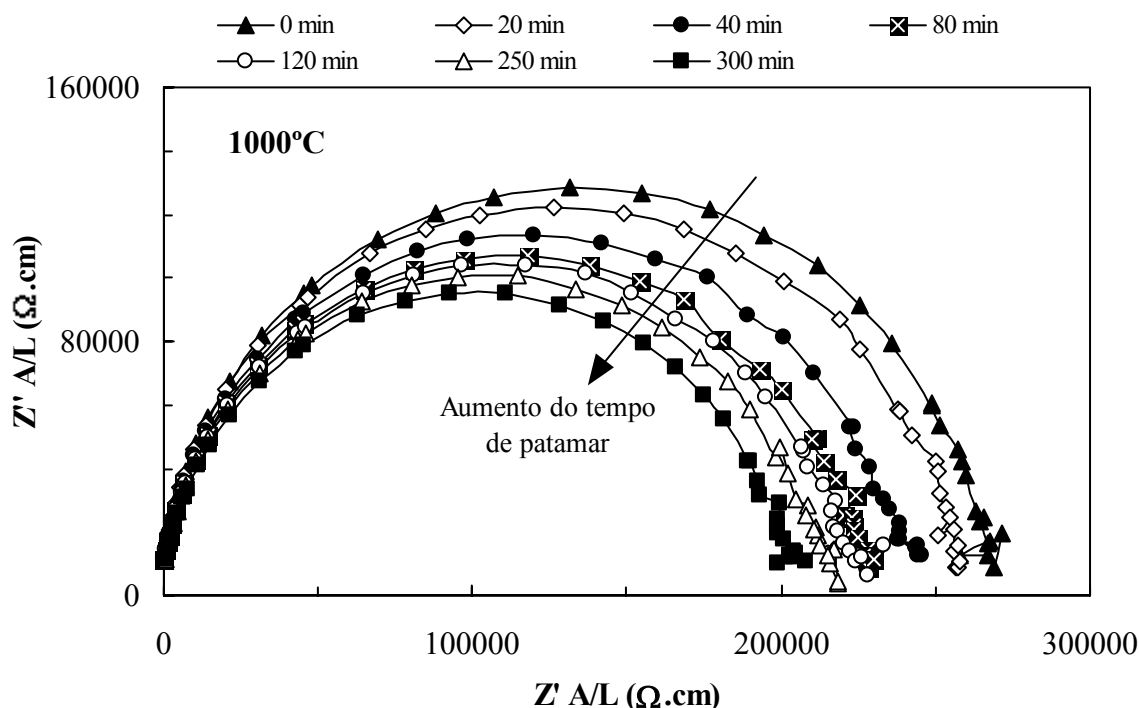


Figura 3.83 - Espectros de impedância de amostras extrudidas de 100LA, pré-sinterizadas a 1000°C, para diferentes tempos de exposição á referida temperatura.

Da análise das Figuras 3.80-3.83 resulta nítida a inversão de comportamento entre 900 e 1000°C. Assim, a resistividade eléctrica das amostras aumenta com o aumento do tempo de exposição a 900°C, parecendo indicar a ocorrência continuada de decomposição gasosa (com consequente aumento de porosidade) ou o simples aumento do tamanho médio dos poros. A 1000°C, a contínua exposição fomenta a aproximação entre as partículas com o início do processo de sinterização (ver Figura 3.79) e, consequentemente, há decréscimo de resistividade por aumento da área de condução (uma vez que as curvas de condutividade apresentadas na Figura 3.79 se encontram corrigidas em termos de variação de espessura). A inversão é bem nítida a 950°C, após 20 minutos de exposição, parecendo coincidir com o início do processo de sinterização e a consequente supressão de poros.

Uma análise da taxa de variação da resistividade a 800 e 900°C (Figuras 3.80 e 3.81) revelou valores de 135  $\Omega/\text{min}$  e 71  $\Omega/\text{min}$ , respectivamente. Este abrandamento no aumento de resistividade parece indiciar a existência de um enfraquecimento de um dos fenómenos que contribui para este incremento. A libertação gasosa ocorrida entre 770-860°C (ver ATD e TG na Figura 3.1) é agora confirmada pela evolução dos espectros de

impedância. De acordo com estas observações, a 900°C a decomposição encontra-se já em fase de conclusão.

Ainda que de forma preliminar e pouco aprofundada, estes resultados indiciam a potencial aplicabilidade da espectroscopia de impedância como técnica auxiliar no estudo de fenómenos de sinterização e de desgaseificação, mesmo em sistemas complexos.

A Figura 3.84 descreve o comportamento de uma amostra de alumina comercial (Alcoa CT 3000) e, talvez surpreendentemente, verifica-se existir uma razoável semelhança com a inversão descrita em 100LA. Aparentemente, a inversão ocorre agora mais cedo (por volta de 900°C), o que condiz com o Arrhenius da Figura 3.79. No material aluminoso puro, esta transição só pode indicar o início do processo de sinterização, sendo antecipado relativamente a 100LA por ausência de decomposições gasosas significativas e atendendo ao menor tamanho médio das partículas. Provavelmente, também neste caso o aumento do tamanho médio dos poros, por coalescência e eliminação da porosidade fina, será o factor responsável pelo aumento da resistividade a partir de 700°C, provocada pela redução da área de condução.

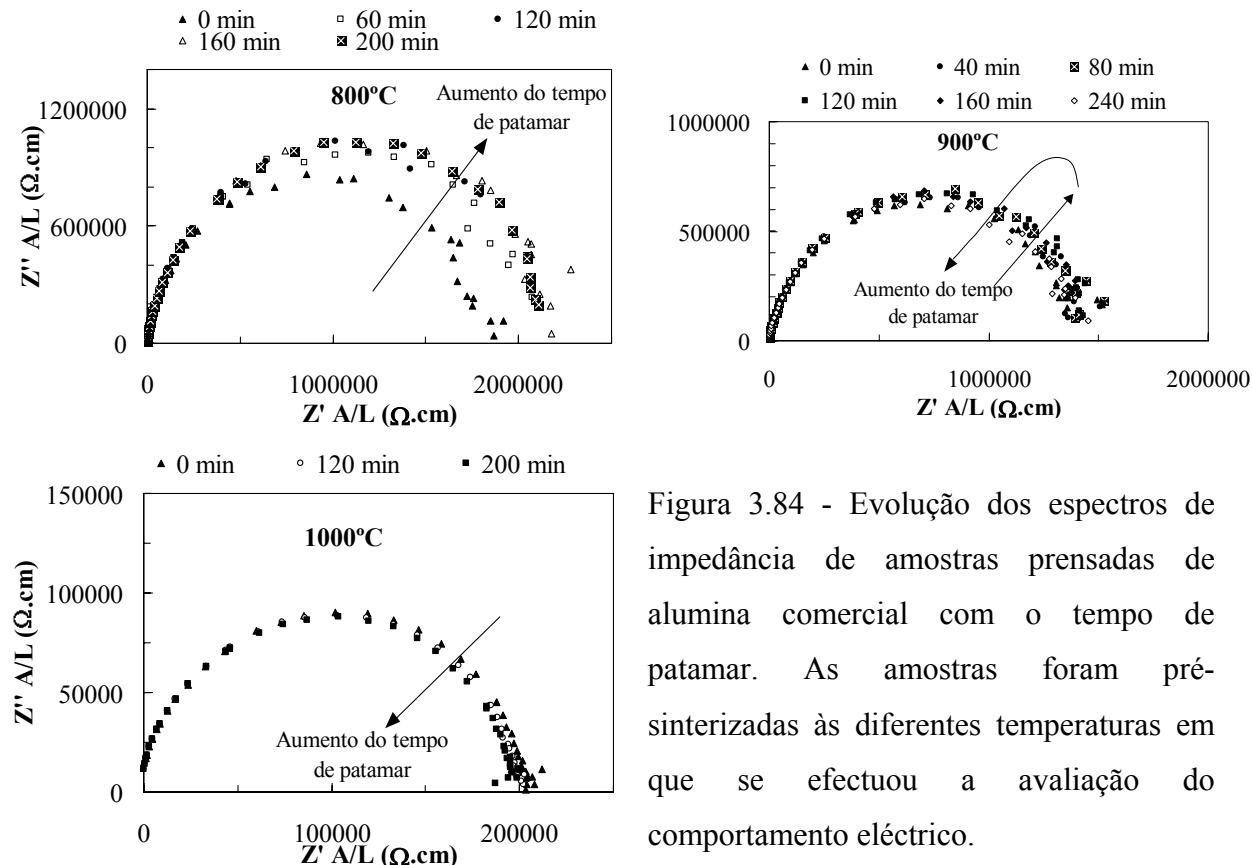


Figura 3.84 - Evolução dos espectros de impedância de amostras prensadas de alumina comercial com o tempo de patamar. As amostras foram pré-sinterizadas às diferentes temperaturas em que se efectuou a avaliação do comportamento eléctrico.

### 3.6.1.2. Efeitos de conformação

O uso de técnicas de processamento diferentes, para além de propiciar a obtenção de corpos com formas diversas e mais ou menos complexas, pode permitir controlar a microestrutura final dos mesmos. Nesse sentido, avaliaram-se as possíveis alterações de comportamento eléctrico de amostras processadas por enchimento e extrusão e sinterizadas a temperatura suficientemente elevada ( $\geq 1450^{\circ}\text{C}$ ) para tornar relevante apenas o papel de factores microestruturais, em detrimento de possíveis alterações de composição. As Figuras 3.85 e 3.86 apresentam a evolução da condutividade eléctrica ( $\sigma_{el}$ ) com a temperatura de medição das amostras processadas por enchimento e extrusão, respectivamente.

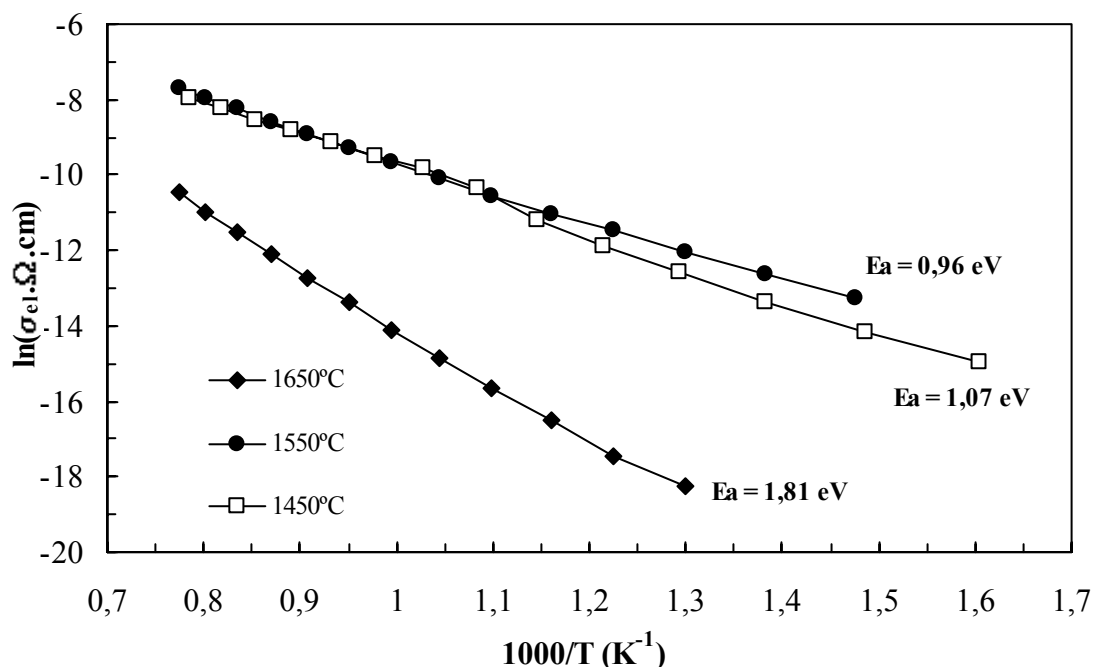


Figura 3.85 - Representação de Arrhenius da evolução da condutividade eléctrica de amostras de 100LA processadas por enchimento e sinterizadas a diferentes temperaturas.

Como se previa, o tipo de evolução da condutividade é muito semelhante à observada com amostras prensadas (Figura 3.65), como comprova a semelhança dos valores de energia de activação (entre 1,71-1,46 eV em amostras prensadas, e 1,68-1,51 eV em corpos extrudidos). As diferenças estão naturalmente relacionadas com detalhes microestruturais, Figuras 3.69, 3.87 e 3.88, e são mais nítidas nas amostras de enchimento. A notável semelhança de comportamento entre amostras prensadas e extrudidas resulta também de um desenvolvimento microestrutural semelhante (Figuras 3.69 e 3.87).

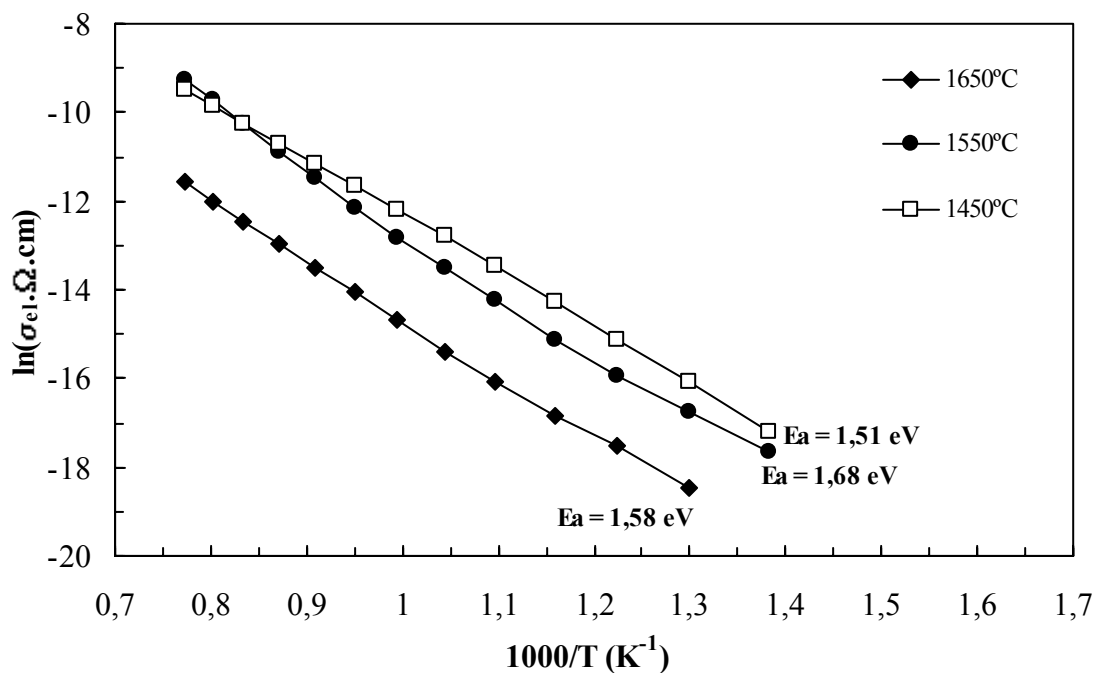
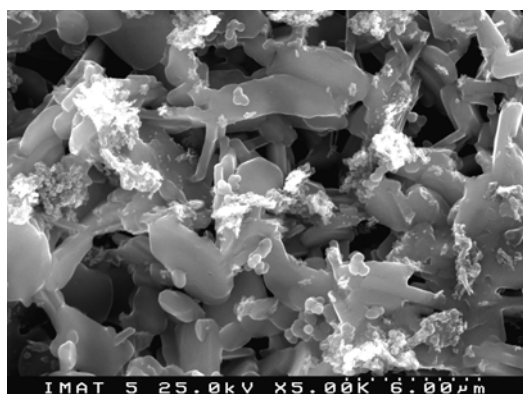
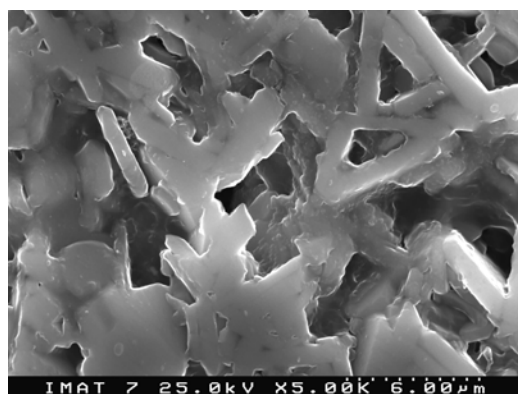


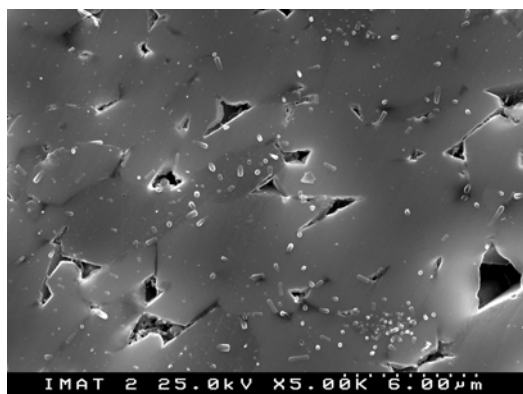
Figura 3.86 - Representação de Arrhenius da evolução da condutividade eléctrica de amostras de 100LA processadas por extrusão e sinterizadas a diferentes temperaturas. Os coeficientes de correlação são superiores a 0,997.



A



B



C

Figura 3.87 - Evolução microestrutural de 100LA extrudida. (A) 1450°C, (B) 1550°C e (C) 1650°C. Amostras com ataque de HF.

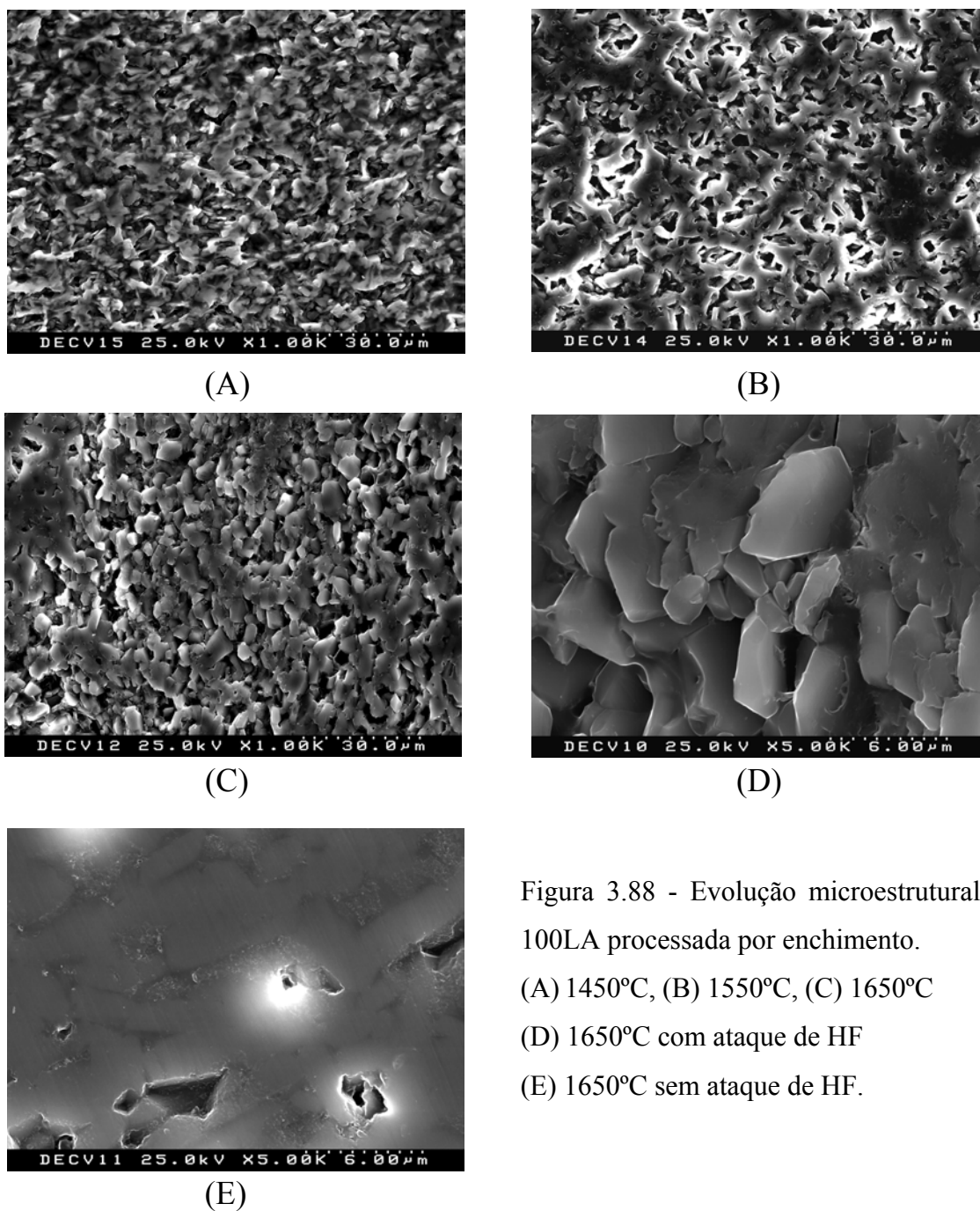


Figura 3.88 - Evolução microestrutural de 100LA processada por enchimento.  
(A) 1450°C, (B) 1550°C, (C) 1650°C  
(D) 1650°C com ataque de HF  
(E) 1650°C sem ataque de HF.

Nas amostras obtidas por enchimento regista-se uma evolução algo descontínua, com um decréscimo mais acentuado de condutividade entre 1550°C e 1650°C e com energias de activação de 1,81-0,96 eV. Ainda assim, estas amostras parecem ser sempre mais condutoras que as processadas pelas outras técnicas, tal como se ilustra na Figura 3.89 para a temperatura de 1550°C.

Este comportamento está provavelmente relacionado com a maior finura de grão das amostras de enchimento, que tem origem no superior grau de dispersão das partículas no momento da conformação e que contribui para a criação de um maior número de fronteiras de grão propensas à condução. Por outro lado, a adição de desfloculante sódico (Dolapix PC 67) pode ser responsável pelo aumento da quantidade de fase vítrea na amostra (ver Figuras 3.88-D e E) potenciando a percolação entre a fase condutora. O valor inferior de energia de activação desta amostra pode também justificar-se pela superior quantidade de fase vítrea presente e pelo provável aumento da concentração de iões  $\text{Na}^+$ .

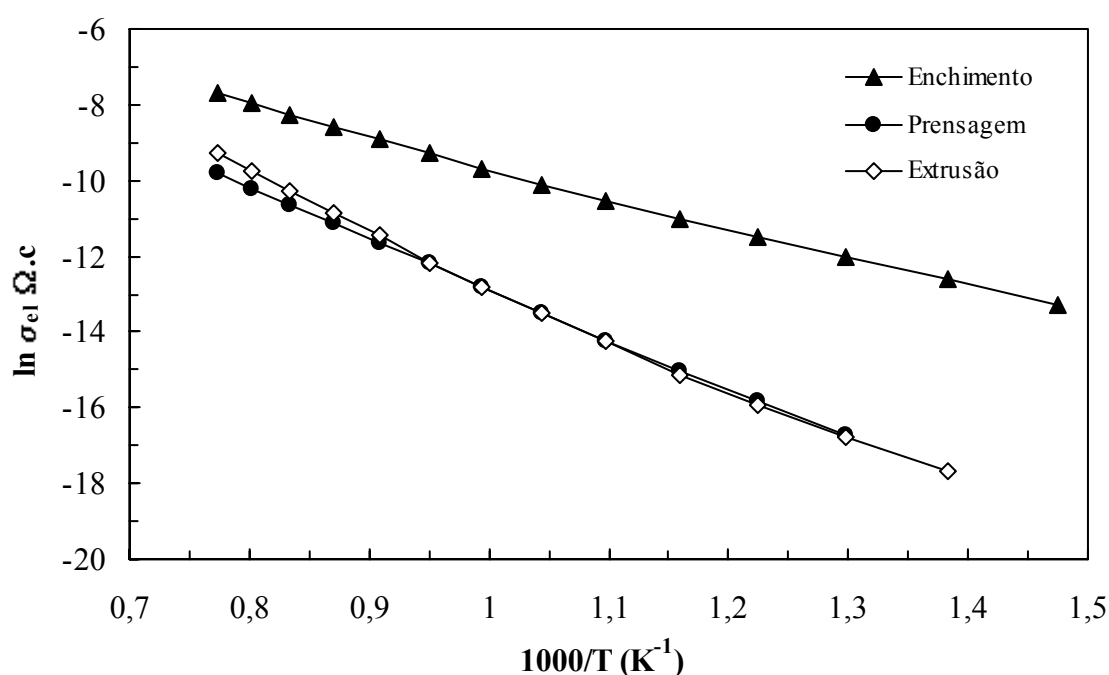


Figura 3.89 - Representação de Arrhenius da evolução da condutividade eléctrica de 100LA sinterizada a 1550°C e processada por diferentes técnicas de conformação: enchimento, prensagem a seco e extrusão.

Nas amostras extrudidas, a evolução da condutividade com a temperatura de sinterização é mais gradual, em consonância com a variação de outras propriedades (Tabela 3.10). A superior densificação em cru (a densidade em cru após conformação e secagem é de 1,32 g/cm<sup>3</sup> contra 0,96 g/cm<sup>3</sup> nas amostras prensadas) parece acautelar variações tão expressivas durante a sinterização (comparem-se os resultados apresentados nas Tabelas



3.5, 3.7 e 3.10) e justifica a precoce sobrecozedura das amostras processadas desta forma, anteriormente discutida.

No sentido de tentar anular ou minimizar o efeito provocado pelo processamento nas propriedades eléctricas dos corpos de 100LA, prolongaram-se também os tempos de patamar na sinterização das amostras extrudidas e de enchimento (até 60 horas). Os resultados obtidos encontram-se na Figura 3.90 e mostram que as diferenças de condutividade eléctrica se vão reduzindo com o aumento do tempo à temperatura máxima de sinterização. Este resultado sugere que as diferenças estruturais/microestruturais, responsáveis pelas variações registadas na evolução da condutividade, se tendem a anular com o prolongamento do patamar de sinterização.

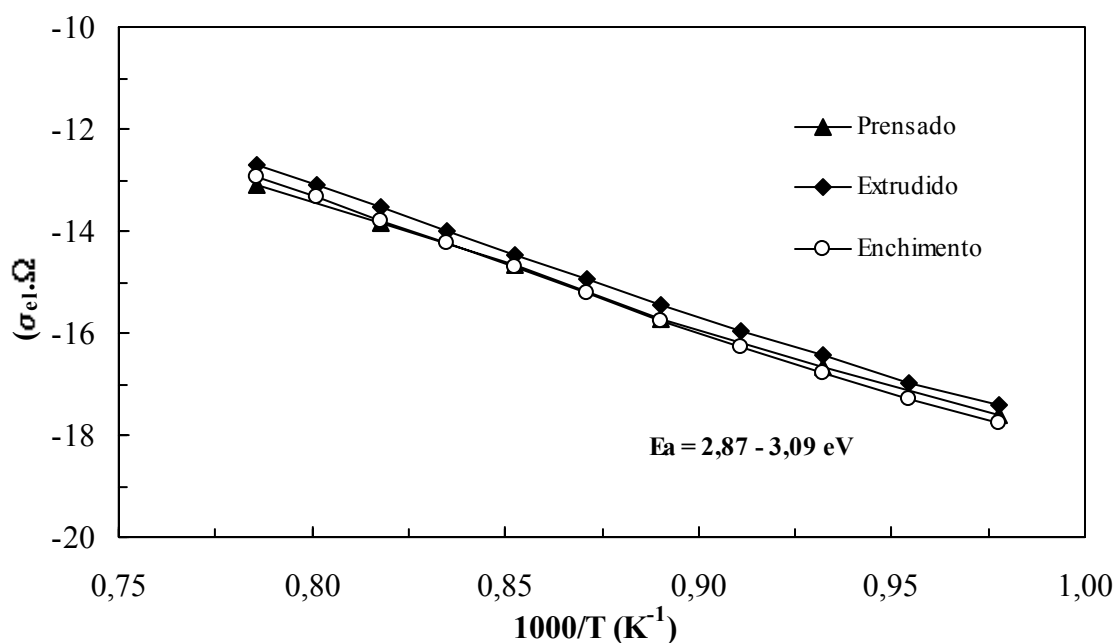


Figura 3.90 - Representação de Arrhenius da evolução da condutividade eléctrica de amostras 100LA sinterizadas a 1550°C, durante 60 horas, e processadas por diferentes técnicas de conformação: enchimento, prensagem e extrusão.

Confirma-se, assim, a aptidão da técnica de espectroscopia de impedância para complementar o estudo microestrutural levado a cabo por técnicas comuns de MEV e dilatométrica.

### 3.6.2. Composição 42LA

As Figuras 3.91 e 3.92 ilustram o comportamento eléctrico de amostras prensadas da composição 42LA (essencialmente mulite e fase vítrea) sinterizadas a temperaturas distintas.

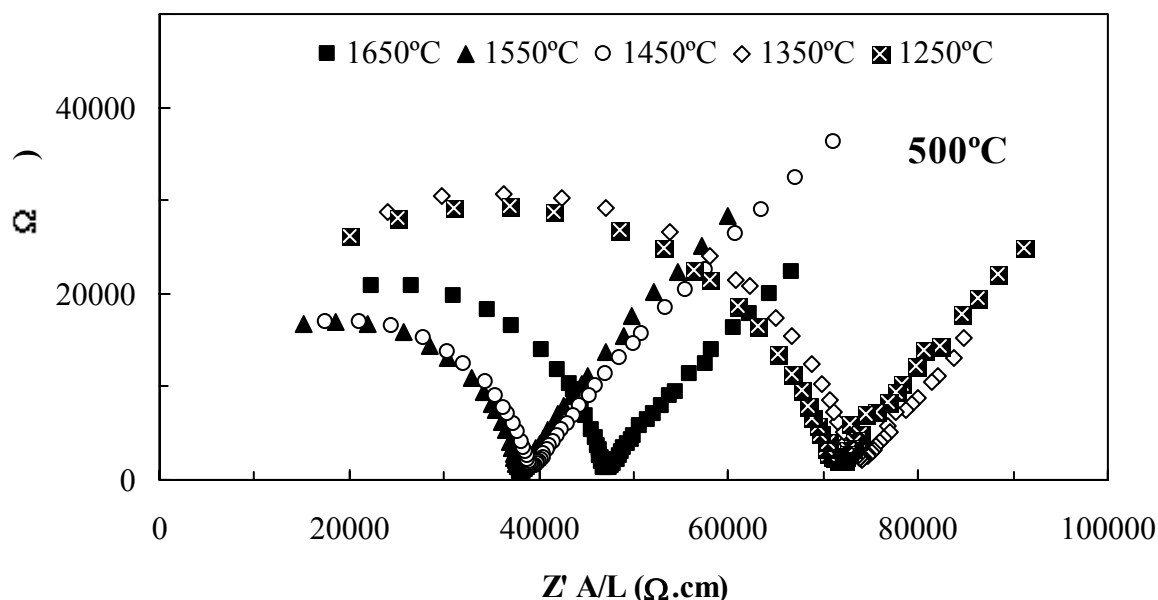


Figura 3.91 - Espectros de impedância de amostras prensadas de 42LA sinterizadas a diferentes temperaturas (1 hora de patamar), medidos a 500°C.

O comportamento é razoavelmente descrito por um arco relativamente pouco abatido ( $n > 0,931$ ), apesar do sistema não ser unifásico (ver Figura 3.11): (i) até 1350°C coexistem fases precursoras, como a alumina e a cristobalite, com a mulite entretanto formada; (ii) acima de 1450°C, a mulite coexiste com uma quantidade significativa de fase vítrea. Isto significa que a resposta eléctrica é dominada, também neste caso, pela quantidade de fase vítrea. Como se pode observar, entre 1350 e 1450°C a resistividade tende a diminuir, como resultado da intensificação do processo de sinterização, com formação de fase vítrea e consequente redução de porosidade (Figura 3.93), e também com eliminação de precursores resistivos como a alumina, cristobalite e algum quartzo.

Entre 1450 e 1550°C a resistividade pouco se altera, sugerindo evolução estrutural e microestrutural algo incipiente, coincidente com o patamar de sinterização ou maturação do material. Contudo, a 1650°C a resistividade volta a aumentar, numa tendência algo semelhante à discutida no caso da composição 100LA (Figura 3.65) e justificada por argumentos semelhantes (aumento de tamanho de grão). De facto, esta inversão pode estar

relacionada com o crescimento dos grãos de mulite, bem visível na Figura 3.93, e com a consequente diminuição do número de fronteiras disponíveis para a condução.

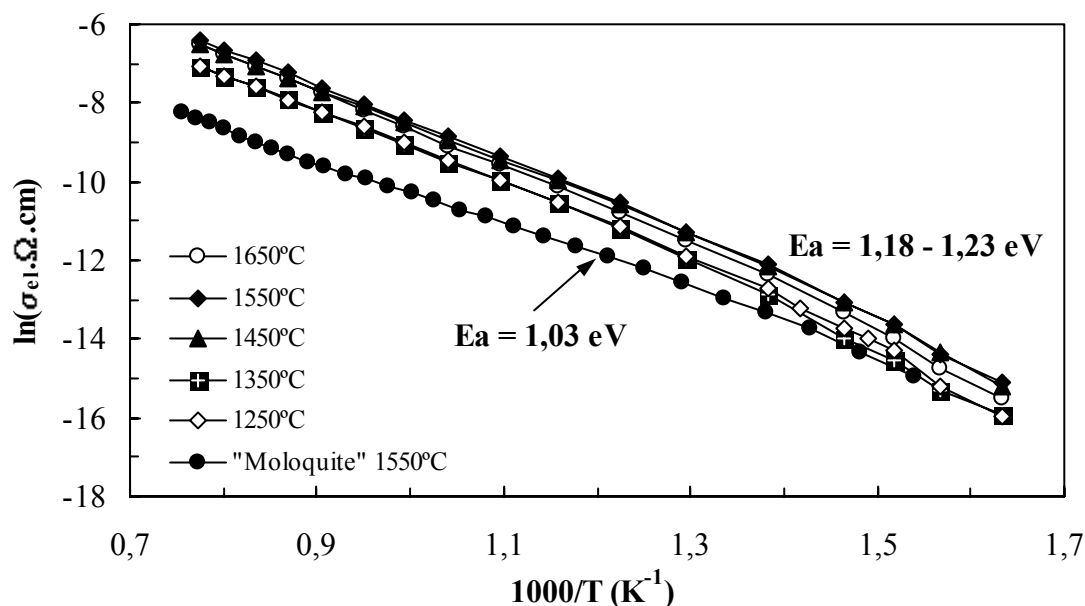


Figura 3.92 - Representação de Arrhenius da condutividade eléctrica de amostras 42LA prensadas e sinterizadas a diferentes temperaturas (1h de patamar). Inclui-se ainda o comportamento de mulite comercial (Moloquite), sinterizada a 1550°C (durante 1 hora).

A representação de Arrhenius da Figura 3.92 ilustra a proximidade entre as curvas de condutividade de amostras sinterizadas a temperaturas distintas, denotando uma evolução menos acentuada que a que foi obtida na composição 100LA. Esta discrepância pode significar que as alterações estruturais e microestruturais são agora mais ténues. Em particular a presença de fase vítrea, em quantidade significativa logo a 1250-1350°C, pode contribuir para esta tendência. Em consonância, a variação da energia de activação é também muito reduzida.

A moloquite é relativamente mais resistiva que a amostra de 42LA sinterizada à mesma temperatura, em consequência do superior grau de pureza e do aumento do volume relativo de cristais (Figura 3.93-F). Espera-se que o valor da resistividade eléctrica de corpos mulíticos seja inversamente proporcional à quantidade de fase vítrea e, nesta, à concentração de impurezas tais como o  $Na_2O$  e o  $K_2O$ <sup>45</sup>. A energia de activação estimada para a moloquite é ligeiramente inferior (1,03 eV), mas em todas as amostras os valores estão compreendidos entre os limites registados por Chaudhuri et al.<sup>46</sup>, para diferentes tipos de mulite (1,44 - 0,97 eV). Tal como nesse estudo, os valores de  $E_a$  tendem a diminuir com

o aumento da densidade relativa das amostras e são típicos de condução predominantemente iônica<sup>45,47</sup>.

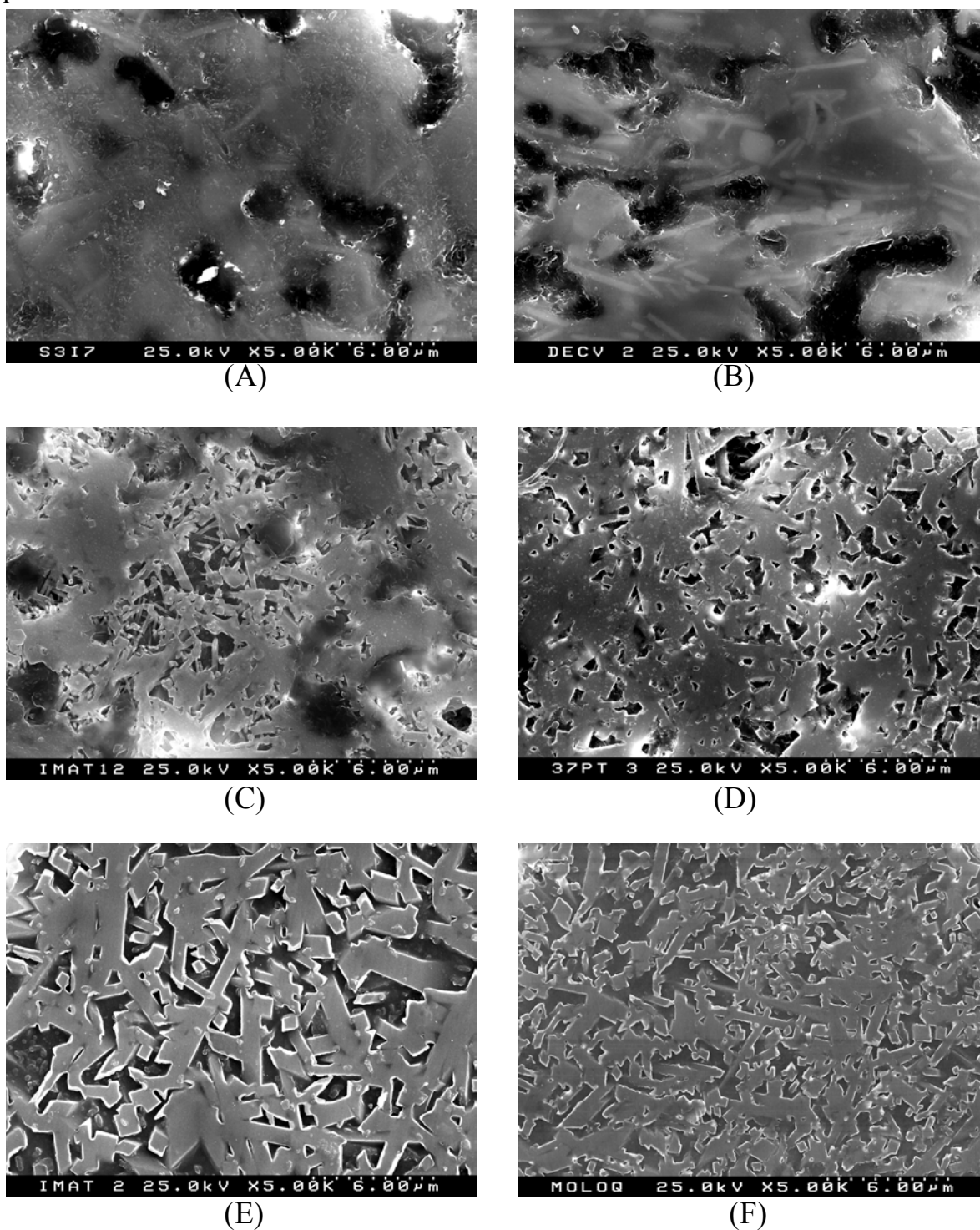


Figura 3.93 - Evolução microestrutural de amostras prensadas de 42LA com a temperatura de sinterização. (A) 1250°C, (B) 1350°C, (C) 1450°C com ataque de HF, (D) 1550°C com ataque de HF, (E) 1650°C com ataque de HF. Em (F) moloquite sinterizada a 1550°C com ataque de HF.

As microestruturas da Figura 3.93 ilustram a evolução morfológica das amostras de 42LA com a temperatura de sinterização. A 1250 e 1350°C (amostras não atacadas com HF) observa-se já a presença de quantidade significativa de fase vítrea envolvendo os grãos, mas ainda a prevalência de um volume considerável de poros. A 1250°C, observa-se também já a formação de cristais de mulite de pequena dimensão, com morfologia acicular característica, confirmando a análise de DRX (Figura 3.11). Contudo, prevalece um volume significativo de pequenos cristais de alumina (fase maioritária a esta temperatura), iniciando a incipiência do processo reactivo. A 1350°C, os cristais de mulite são mais alongados, mas prevalecem grãos de quartzo (de forma cúbica) e de alumina. A partir de 1450°C os cristais de mulite são os únicos presentes, com cerca de 10% de porosidade residual dispersa. O crescimento dos grãos é bem notório a 1650°C, por um provável mecanismo de dissolução/precipitação a partir da fase líquida. Os espaços entre grãos de mulite encontram-se preenchidos por fase vítrea, entretanto removida por ataque ácido. A Figura 3.94 mostra a evolução da frequência de relaxação das amostras prensadas da composição 42LA e caracterizadas electricamente.

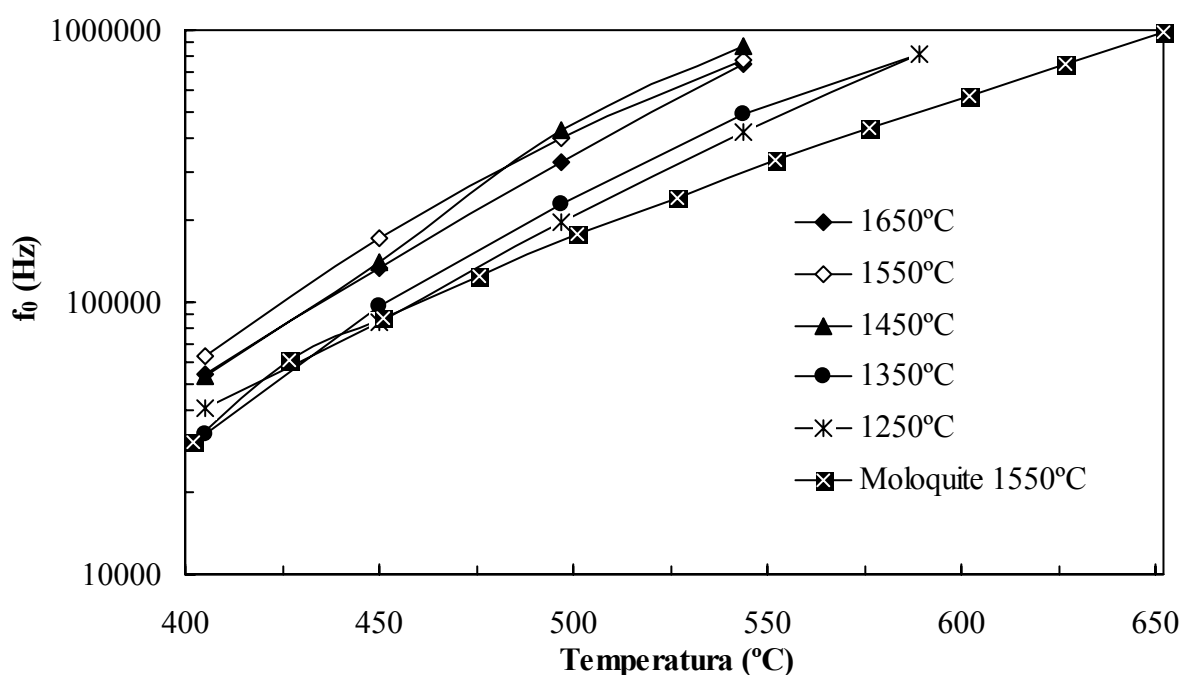


Figura 3.94 - Evolução da frequência de relaxação ( $f_0$ ) de condução eléctrica de amostras prensadas de 42LA (e de Moloquite), sinterizadas a diferentes temperaturas, em função da temperatura de medição.

Tal como acontecia no caso da composição 100LA, o posicionamento relativo das curvas é concordante com a condutividade relativa das amostras (comparar com a evolução da Figura 3.92). Também agora, a gradação é menos acentuada que em 100LA mas, ainda assim, mais sensível que as curvas de Arrhenius da condutividade, pelo que pode ser utilizada com vantagem para melhor discriminar detalhes microestruturais.

A sinterabilidade em condições extremas foi também avaliada em função do tempo de exposição. Para o efeito foram prensadas várias amostras e sinterizadas a 1650°C durante períodos de tempo compreendidos entre 1-100 horas. A resposta eléctrica, na representação de Arrhenius, é dada na Figura 3.95.

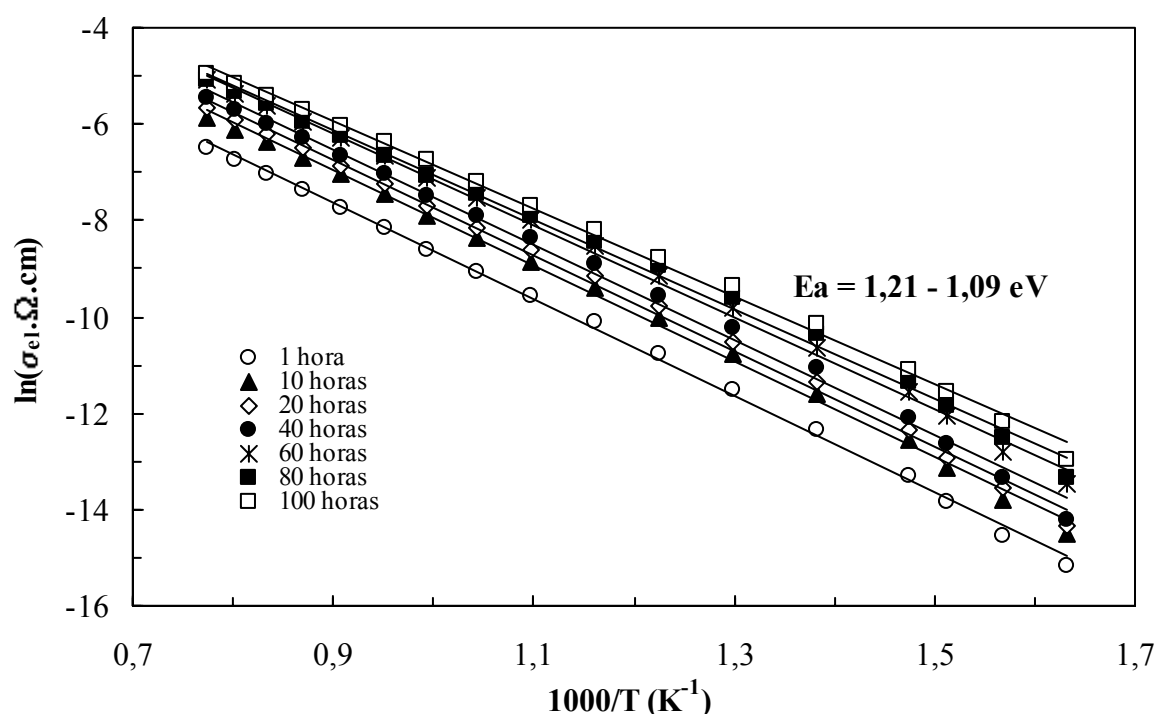


Figura 3.95 - Representação de Arrhenius da condutividade eléctrica de amostras prensadas de 42LA, sinterizada a 1650°C durante diferentes tempos de patamar.

Tomando como base o estudo semelhante efectuado com a composição 100LA (Figura 3.71), são duas as diferenças fundamentais: o sentido da evolução é oposto (neste caso um aumento do tempo de patamar traduz-se num aumento da condutividade) e o valor das respectivas energias de activação,  $E_a$ , mantém-se praticamente constante, à semelhança do que acontecia com o efeito da temperatura de sinterização.

A explicação desta evolução obrigou à realização de estudos estereológicos sobre as microestruturas de MEV (três por cada tempo de patamar), cujas variáveis relevantes se resumem na Tabela 3.22. Como se pode observar, o tamanho médio dos grãos de mulite tende a crescer com o tempo de exposição, entre 1,75 e 6,33  $\mu\text{m}$  para 1 e 100 horas, respectivamente. Ao mesmo tempo, a fracção volúmica de mulite (ou a razão mulite/fase vítrea) diminui progressivamente até cerca de 80 horas (entre 80 e 100 horas os resultados estereológicos são muito semelhantes) e parece ser este o factor que condiciona a resposta eléctrica do material. Como a fase vítrea é previsivelmente melhor condutora, por nela se concentrarem as espécies de maior mobilidade iónica como o  $\text{Na}^+$ , o seu incremento volúmico implica aumento de condutividade, sobretudo quando se garante conectividade desta componente em toda a extensão da amostra, ou seja, para quantidades que assegurem o envolvimento completo das agulhas de mulite. Nesse sentido, o aumento de  $f_0$  é também coerente.

Tabela 3.22 - Parâmetros microestruturais relevantes de amostras prensadas de 42LA, sinterizadas a 1650°C durante tempos diferentes. Como complemento apresentam-se as frequências de relaxação correspondentes aos arcos de impedância, estimadas a 300°C.

Tempo a 1650°C (h)	Mulite (% vol.)	Fase vítrea (% vol.)	Mulite / fase vítrea	Tamanho médio de grão ( $\mu\text{m}$ )	$f_0$ a 300°C (Hz)
1	78,1	21,9	3,56	$1,75 \pm 0,65$	$2,63 \times 10^4$
10	68,4	31,6	2,16	$2,22 \pm 0,53$	$7,90 \times 10^4$
20	66,7	33,3	2,00	$2,64 \pm 0,74$	$1,12 \times 10^5$
40	64,4	35,6	1,81	$3,56 \pm 0,99$	$1,29 \times 10^5$
60	62,7	37,3	1,68	$4,51 \pm 1,40$	$2,59 \times 10^5$
80	60,5	39,5	1,53	$5,43 \pm 1,45$	$3,73 \times 10^5$
100	60,2	39,8	1,51	$6,33 \pm 1,79$	$3,40 \times 10^5$

A Figura 3.96 confirma a situação de contiguidade da fase vítrea (correspondendo a um teor volúmico de  $\approx 40\%$ ) nas amostras de 42LA, sinterizadas a 1650°C durante 80 horas. Segundo alguns estudos<sup>39</sup>, o limite de percolação de uma fase num sistema de dois componentes sólidos, constituídos por partículas esféricas de tamanho uniforme e igual entre si, atinge-se para um teor volúmico de 16%. No entanto, a dependência da forma das partículas mostrou-se determinante, podendo a forma acicular dos grãos de mulite originar desvios significativos.

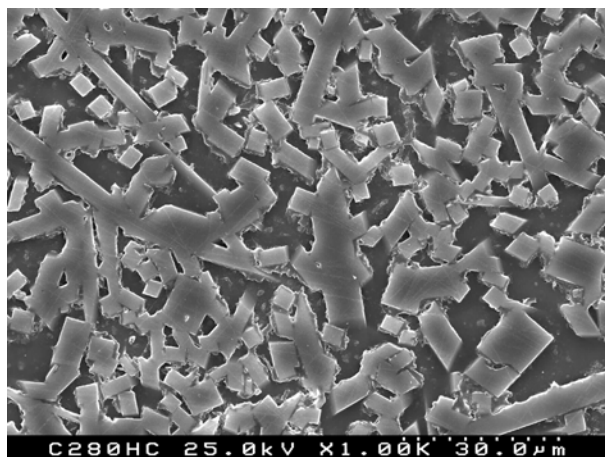


Figura 3.96 - Microestrutura típica de amostra prensada de 42LA, sinterizada a 1650°C durante 80 horas. A observação foi feita após ataque com HF.

A aplicabilidade de modelos que descrevam a evolução da condutividade de 42LA foi também testada nas amostras sinterizadas a 1650°C com diferentes tempos de patamar. Testaram-se os modelos anteriormente descritos pelas equações 3.19, 3.22 e 3.23. Para 500°C, os resultados apresentam-se na Figura 3.97

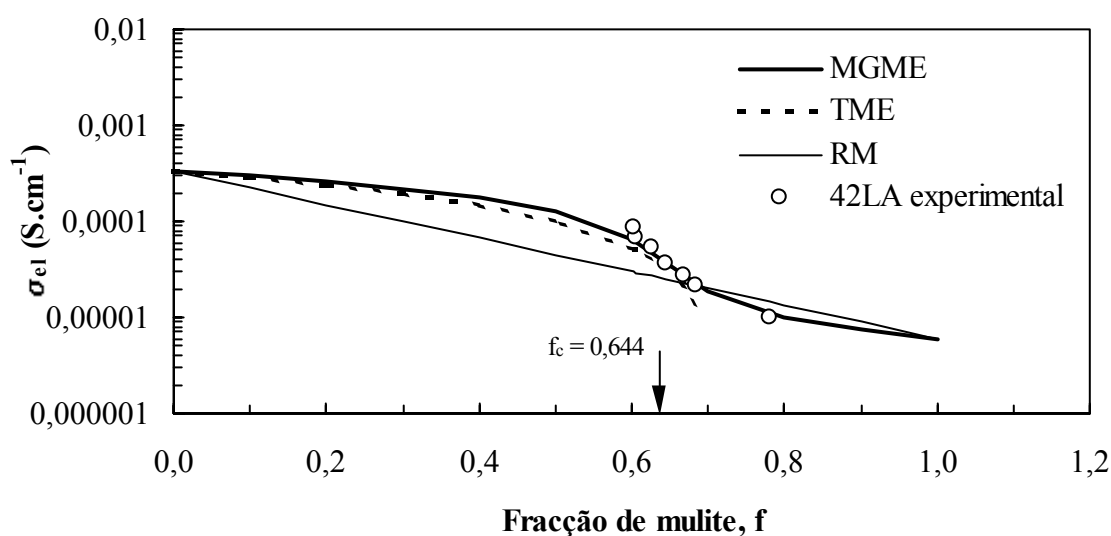


Figura 3.97 - Resultado da aplicação de diferentes modelos matemáticos na evolução da condutividade a 500°C de 42LA sinterizada a 1650°C, em função da fracção de mulite formada a diferentes tempos de patamar. Em que  $m_f = 1,4$ ;  $z = 0,65$  e  $f_c = 0,644$ .

Como se pode verificar o modelo que descreve adequadamente a evolução da condutividade de 42LA, sinterizada a 1650°C, em função da fracção da fase menos condutora (mulite) é o MGME. A Teoria do Meios Efectivos (TME) embora descreva bem



uma parte da curva (uma vez que deriva do modelo geral) falha na zona de baixas condutividades, enquanto que a Regra de Mistura (RM) se mostrou completamente desajustada.

Uma vez que o MGME se revelou adequado para descrever os resultados experimentais, fizeram-se ajustes adicionais com este modelo em amostras avaliadas a diferentes temperaturas. Fixaram-se os dois parâmetros afectos às características morfológicas ( $z = 0,65$  e  $f_c = 0,644$ ) e estimaram-se as condutividades da fase mais e menos condutora, isto é, da fase vítrea e da mulite, respectivamente. Os resultados obtidos apresentam-se, em representação de Arrhenius, na Figura 3.98.

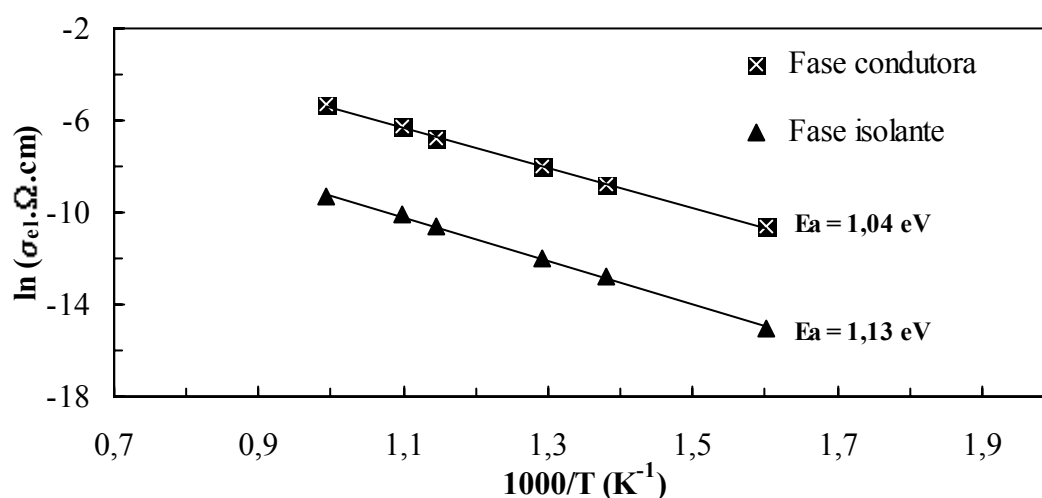


Figura 3.98 - Representação de Arrhenius da evolução da condutividade da fase isolante e condutora em 42LA sinterizada a 1650°C durante 1 hora. Indicam-se ainda os valores de energia de activação, com todos os coeficientes de correlação superiores a 0,999.

A Figura 3.98 confirma que o modelo MGME reflecte a evolução real da condutividade de 42LA e confirma ser a fase vítrea a responsável pela condução eléctrica. O modelo aponta para um *limite de percolação*,  $f_c$ , de 0,644. Considerando a fracção volúmica da fase condutora,  $\Phi_c$ , dada por  $(1-f_c)$  e sabendo que as amostras possuem cerca de 10 % de porosidade, o limite de percolação situa-se próximo de 26 % de fase vítrea. Este valor consideravelmente elevado justifica-se pela morfologia acicular dos grãos de mulite. Aparentemente a forma como a fase vítrea é “obrigada” a distribuir-se espacialmente em volta dos grãos de mulite origina um valor superior do limite de percolação (26 % em 42LA contra 20 % em 100LA) e um valor do parâmetro morfológico,  $z$ , inferior (0,65) ou seja, abaixo da universalidade indicada por McLachlan et al.  $(1,65 < z < 2)^{42}$ .

Ao mesmo tempo, o estudo de sinterabilidade em condições extremas (tempos elevados a 1650°C) revelou uma inesperada ocorrência, facilmente detectável por observação visual das amostras, Figura 3.99, e que parece consubstanciar a dissolução de mulite. Por DRX, detectaram-se as fases cristalinas presentes, Figura 3.100, sendo fácil de concluir que se formou alumina nas amostras de 80 e 100 horas, da superfície exterior ou bordo para o interior. A cor rosa é conferida pela substituição de alguns íons  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Cr}^{3+}$  na rede da alumina ( $\text{Al}_{1,98}\text{Cr}_{0,02}\text{O}_3$ ).



Figura 3.99 - Aspecto visual da superfície de amostras prensadas de 42LA após sinterização a 1650°C durante diferentes tempos (assinalados nas mesmas).

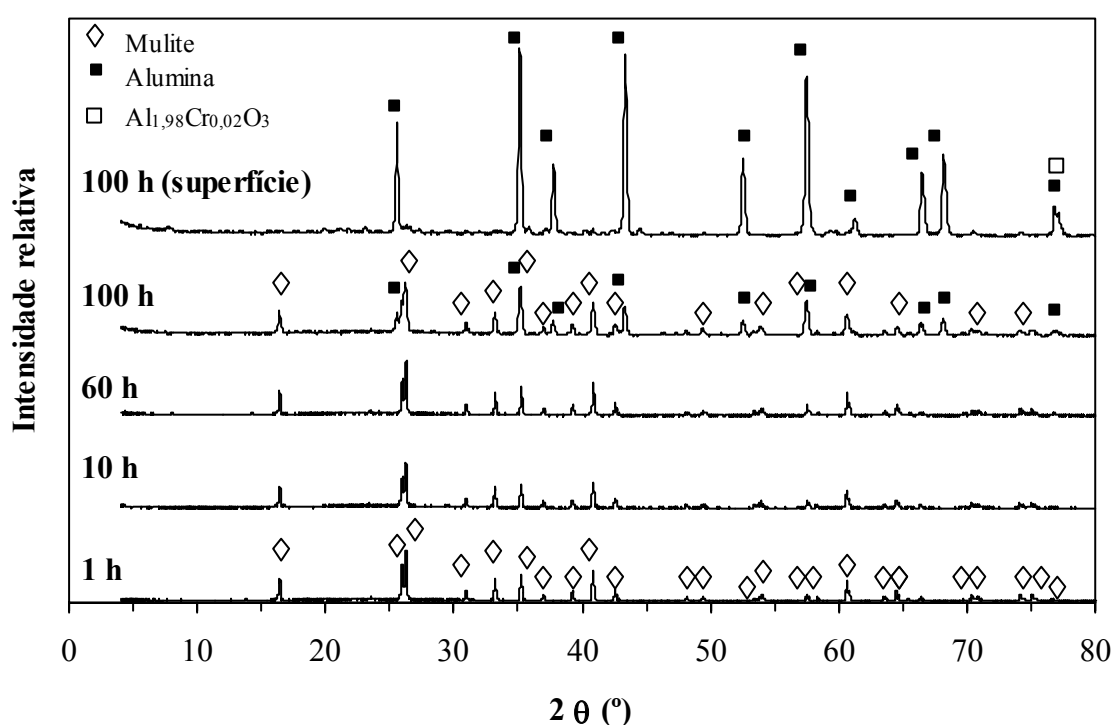
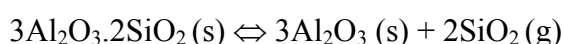


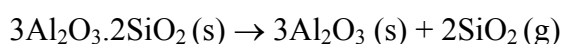
Figura 3.100 - Evolução cristalográfica de amostras prensadas de 42LA durante o tempo de sinterização a 1650°C.

A explicação para esta ocorrência pode ser dada com base nas indicações de Souto e Guitian<sup>48</sup> e já apresentada anteriormente de forma esquemática (Figura 1.10). No entanto, do ponto de vista termodinâmico, a energia de Gibbs envolvida (tabelas JANAF<sup>49</sup>) na formação da mulite a 1227°C ( $\Delta G = -4899 \text{ kJmol}^{-1}$ ), é inferior à correspondente formação de alumina à mesma temperatura ( $\Delta G = -1196 \text{ kJmol}^{-1}$ ), o que explica porque é a mulite a fase a cristalizar a temperaturas inferiores ( $< 1200^\circ\text{C}$ ). De acordo com Xiao e Mitchell<sup>50</sup>, a dissolução de mulite comercial de elevada pureza ( $> 99,5\%$ ) pode ocorrer entre 1900-2000°C, por volatilização progressiva da sílica à superfície da amostra:



A presença de impurezas nas amostras de 42LA (cerca de 7,6% em peso, com predominância de óxidos alcalinos e alcalino-terrosos), permite deslocar as condições de equilíbrio da reacção anterior para temperaturas inferiores. De facto, Baudín e Villar<sup>51</sup> observaram dissolução de mulite a 1620°C, na presença de álcalis, mesmo para tempos curtos.

Uma vez que o forno utilizado não é completamente estanque, prevê-se que a pressão parcial de  $\text{SiO}_2$  no seu interior nunca seja suficientemente elevada, para se atingirem condições de equilíbrio correspondentes à reacção anterior. Nestas circunstâncias, a mesma deverá decorrer apenas num sentido:



até que toda a mulite se dissolva. Esta reacção decorrerá tanto mais depressa quanto maior for a taxa de remoção/volatilização de sílica.

A análise microestrutural de amostras tratadas durante 80 e 100 horas parece confirmar esta ocorrência, Figura 3.101. Como se pode observar em 3.101-A, na zona superficial central da amostra (onde foi colocado o eléctrodo de Pt para caracterização eléctrica) já se observam grãos dispersos de alumina rodeados de fase vítrea, enquanto o interior da amostra é constituído por mulite. Junto aos bordos a formação de alumina é mais extensa mas quando se aumenta o tempo de exposição para 100 horas, a progressão de alumina

para o interior também ocorre e só numa zona bem interior da amostra é que ainda prevalece mulite, fotos 3.101-B e 3.101-C. Nesta altura, os grãos de alumina de grande dimensão rodeiam toda a superfície da amostra, que se torna por isso rugosa: contudo, os rearranjos microestruturais são imperfeitos e formam-se poros que poderão ser preenchidos por fase vítrea, em quantidade relativamente elevada (ver pormenor em 3.101-D).

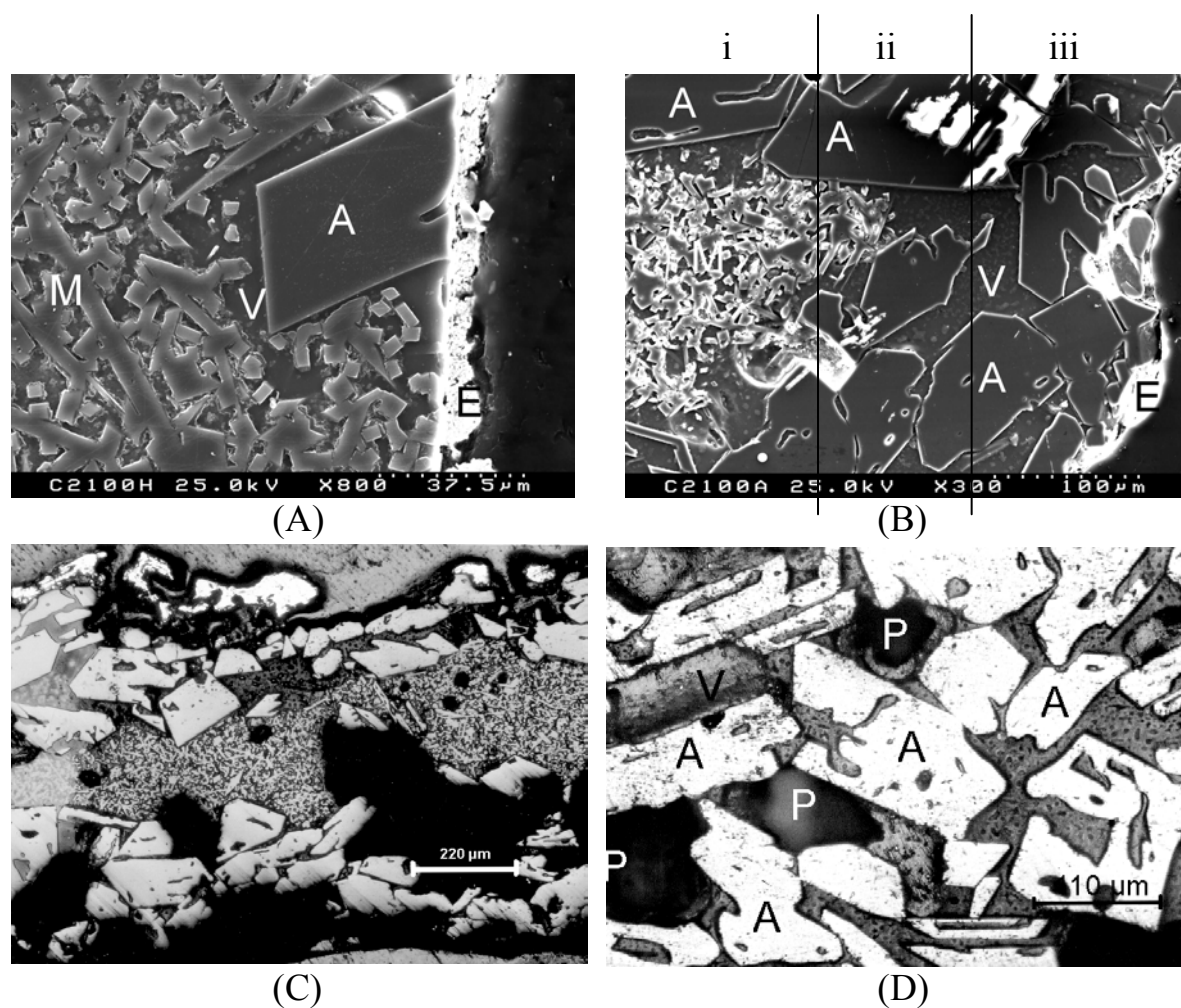


Figura 3.101 - Microestruturas de amostras prensadas de 42LA, sinterizadas a 1650°C por períodos distintos e denotando dissolução de mulite. (A) 80 horas, zona central à superfície da amostra, foto de MEV; (B) 100 horas, zona central à superfície da amostra, foto de MEV, com indicação aproximada das zonas usadas para determinação estereológica; (C) 100 horas, vista geral da amostra em corte transversal, foto de microscopia óptica (x115); (D) 100 horas, bordo da amostra, foto de microscopia óptica (x230). A-alumina, E-eléctrodo de Pt, M-mulite, P-poro, V-fase vítrea.

Caso o bloqueio pelos novos grãos de alumina fosse completo, esperar-se-ia um forte aumento de resistividade. Contudo, essa situação não se observou até 100 horas de exposição e parece haver contiguidade de fase vítrea que assegura percursos preferenciais de condução sem constrições extremas. Por isso, o aumento de resistividade não se verifica (Figura 3.95).

Fez-se uma avaliação estereológica em zonas distintas de amostras tratadas durante 100 horas a 1650°C, para tentar detalhar os aspectos morfológicos relevantes (Tabela 3.23): (i) no interior da amostra, numa zona onde o processo de dissolução é ainda incipiente, a fracção vítrea constitui cerca de 39,5 %; (ii) na zona junto aos grãos de alumina a quantidade volúmica de fase vítrea supera 70 % enquanto que a fase mulítica constitui apenas 28 %; (iii) nos bordos da amostra, numa zona de forte formação de alumina, a quantidade de fase vítrea é menor (28,9 %). Tudo indica que após dissolução, ocorre volatilização preferencial de sílica que faz aumentar a concentração relativa de alumina na fase vítrea para além do limite de solubilidade, originando precipitação de cristais desta fase. O tamanho médio dos grãos de alumina é cerca de 20 vezes maior que dos cristais de mulite (96,9 µm contra 4,74 µm, respectivamente).

Tabela 3.23 - Parâmetros microestruturais relevantes de zonas distintas de amostras prensadas de 42LA, sinterizadas a 1650°C durante 100 horas (ignorando a porosidade).

Zona analisada	Mulite (%)	Alumina (%)	Fase vítrea (%)	Razão (M ou A)/V	Tamanho médio de grão (µm)
(i) zona mulítica	60,5	--	39,5	1,53	5,43 (± 1,45)
(ii) junto a grãos de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,7	--	72,3	0,38	4,74 (± 1,45)
(iii) zona de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (bordo)	--	71,1	28,9	2,46	96,9 (± 14,65)

A evolução microestrutural observada nas amostras de 42LA sinterizada a 1650°C, durante tempos de patamar longos, parece confirmar a hipótese de que a dissolução dos grãos de mulite e a posterior volatilização preferencial de SiO<sub>2</sub> à superfície das amostras são os mecanismos responsáveis por um enriquecimento relativo de alumina e pela sua cristalização à superfície. Um aumento do tempo de patamar faz deslocar esta ocorrência para o interior das amostras.

A Figura 3.102-A mostra espectros de impedância da amostra 42LA sinterizada a 1650°C durante 80 horas, obtidos com eléctrodos depositados em locais distintos: no centro da

amostra (tal como se ilustra na Figura 3.101-A) e no bordo da amostra, onde se regista forte cristalização de alumina. Como atrás se disse, os resultados sugerem não haver uma forte constrição dos grãos de alumina à passagem de corrente através da fase vítrea mais condutora, situação que deveria originar um forte aumento de resistividade. Relembre-se que o processo é algo complexo e que envolve etapas de dissolução/precipitação, ou seja, não necessariamente decréscimo da fracção volúmica de fase vítrea em toda a amostra, pelo menos num estágio intermédio. Contudo, regista-se um aumento de resistividade, traduzido pelo surgimento de um novo arco cuja frequência de relaxação característica parece inferior à do material (contribuição intragranular). É uma situação em tudo semelhante à descrita na amostra 100LA em condições de sobrecozedura e que pode ter por base a formação de poros, tal como se observa na Figura 3.101-D). Este arco é razoavelmente mais abatido ( $0,623 < n < 0,657$ ) como é comum esperar de uma contribuição mais difusa e heterogénea. Uma estimativa estereológica do volume relativo de poros na zona de precipitação de alumina indica cerca de 12,5 %, sendo o seu tamanho médio de 100  $\mu\text{m}$ . Nesta zona, o volume relativo de vidro é ainda de 33,2 %.

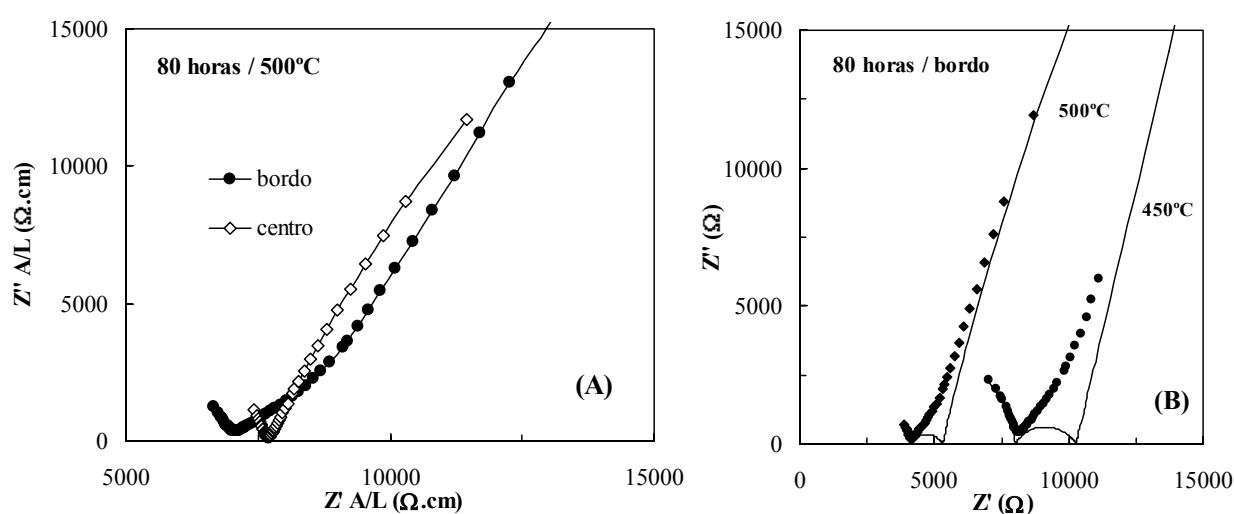


Figura 3.102 - Espectros de impedância de amostras prensadas de 42LA, sinterizadas a 1650°C durante 80 horas. (A) comparação da resposta eléctrica obtida no bordo e no centro da amostra; (B) resposta no bordo registada a temperaturas diferentes, com indicação do novo arco de frequências de relaxação intermédias.

No sentido de confirmar a presença da fase vítrea como responsável pela condutividade eléctrica das amostras de 42LA, sintetizou-se a 1650°C, a partir de óxidos puros, um vidro

com composição química semelhante à da fase vítrea intragranular existente nas amostras prensadas e sinterizadas a 1650°C. O resultado obtido, após correcções geométricas, é apresentado em termos de arcos de impedância e curva de Arrhenius, Figuras 3.103 e 3.104.

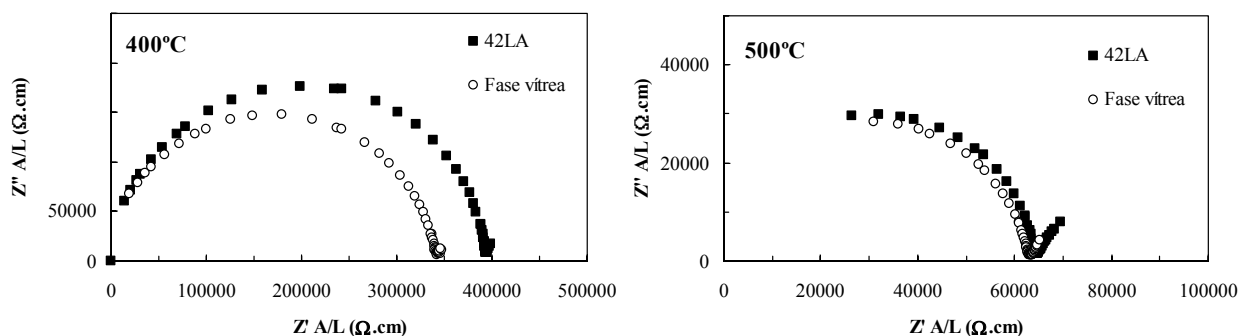


Figura 3.103 - Espectros de impedância de 42LA prensada e sinterizada a 1650°C (1 hora) e de um vidro processado a partir de óxidos puros, com composição química determinada por EDS semelhante à da fase vítrea existente em 42LA. Medições a 400 e 500°C.

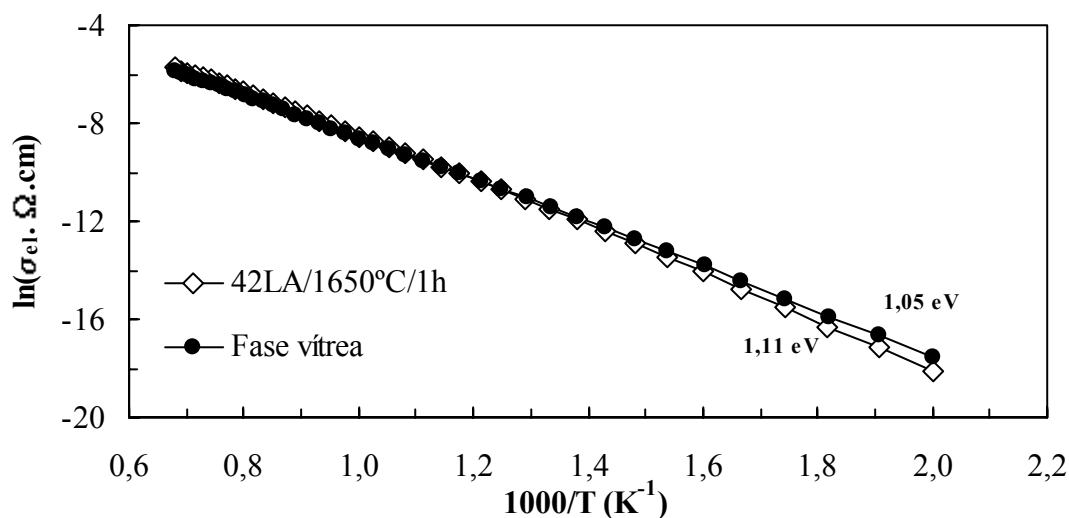


Figura 3.104 - Representação de Arrhenius da condutividade eléctrica de 42LA prensada e sinterizada a 1650°C (1 hora) e de um vidro processado a partir de óxidos puros, com composição química determinada por EDS semelhante à da fase vítrea existente 42LA.

Dada a semelhança dos arcos de impedância e a proximidade das respectivas representações de Arrhenius, confirma-se, de forma inequívoca, que a componente da matriz compósita responsável pela condução eléctrica das amostras de 42LA é a fase vítrea. A reduzida diferença nos valores de energia de activação poderá dever-se a erros de estimativa da composição por EDS (erro da ordem de 2 %).

### 3.6.2.1. Efeitos de conformação

A evolução das curvas de Arrhenius da condutividade de amostras extrudidas de 42LA com a temperatura de sinterização, Figura 3.105, é semelhante à observada em amostras prensadas. Os valores de energia de activação são também próximos (entre 1,24 - 1,28 eV contra 1,23 - 1,18 eV). Esta semelhança resulta de uma evolução microestrutural idêntica, isto é, a sinterização ocorre em presença de fase líquida e os grãos de mulite, embrionários a 1250-1350°C, crescem progressivamente entre 1450-1650°C.

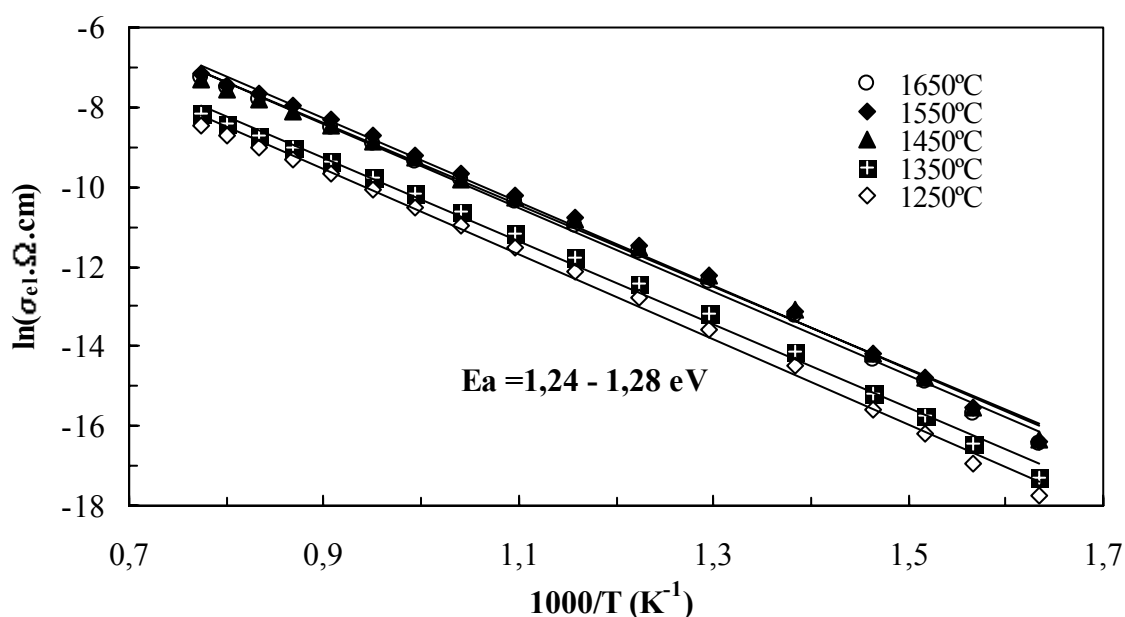


Figura 3.105 - Representação de Arrhenius da condutividade eléctrica de amostras extrudidas de 42LA, sinterizadas a diferentes temperaturas (1 hora de patamar).

Ainda assim, os valores de condutividade entre amostras processadas por técnicas distintas são um pouco diferentes, como se ilustra na Figura 3.106. Essas diferenças justificam-se, de novo, por razões microestruturais. As amostras processadas por enchimento são significativamente mais porosas, o que contribui para um aumento da resistividade, Figura 3.107-C. As amostras extrudidas tendem a desenvolver uma estrutura cristalina mais compacta e com menor fracção volúmica de fase vítrea que as amostras prensadas (ver Figura 3.107), em consequência da superior densificação em verde (comparem-se Tabelas 3.5 e 3.10). Uma vez que a condução eléctrica é privilegiada através da matriz vítrea, os corpos prensados são relativamente mais condutores. Diferenças microestruturais semelhantes entre amostras processadas por extrusão e prensagem de pós de caulinite foram também verificadas por McConville et al.<sup>52</sup>.



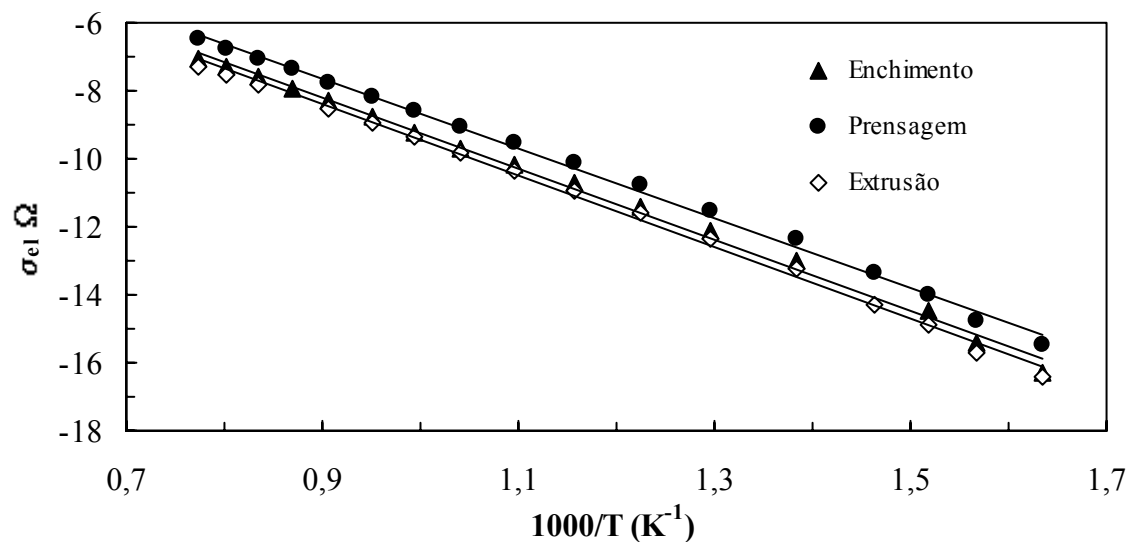
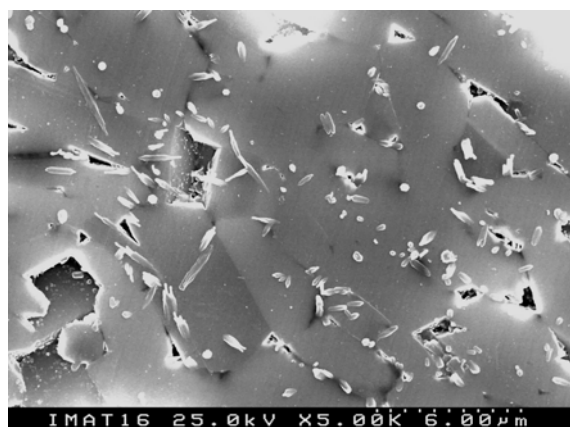
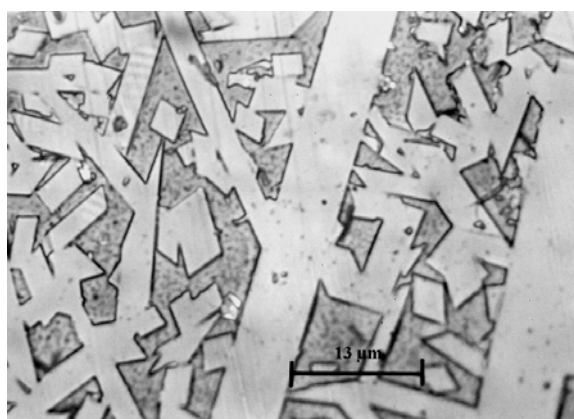


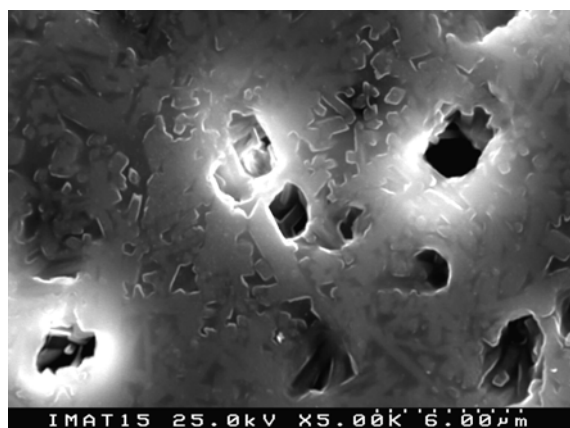
Figura 3.106 - Representação de Arrhenius da evolução da condutividade eléctrica de amostras de 42LA sinterizadas a 1650°C (durante 1 hora) e processadas por técnicas distintas: enchimento, prensagem a seco e extrusão.



(A)



(B)



(C)

Figura 3.107 - Microestruturas de amostras de 42LA sinterizadas a 1650°C: (A) extrudada, MEV (B) prensada, microscopia óptica (x2300) e (C) enchimento, MEV. Todas as amostras foram atacadas com HF.

Os valores de resistividade eléctrica das amostras 42LA são significativamente inferiores ( $1,4 \times 10^2 - 4,6 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ ) aos obtidos por Chaudhuri et al.<sup>46</sup> para mulite pura ( $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ , a  $1000^\circ\text{C}$ ), o que ilustra o notável efeito da presença de fase vítrea no comportamento eléctrico em amostras desta natureza. Noutro trabalho, o mesmo autor<sup>53</sup> mediu valores significativamente inferiores, da ordem de  $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ , em porcelana mulítica. Estas alterações obrigam ao apertado controlo do nível de impurezas em aplicações de elevado desempenho.

À semelhança de 100LA, também com 42LA se tentou avaliar se o efeito provocado pelo processamento nas propriedades eléctricas dos corpos, se “diluía” com o prolongamento do tempo de patamar na sinterização a  $1650^\circ\text{C}$ . Para 60 horas, os resultados em representação Arrhenius encontram-se na Figura 3.108 (as amostras de enchimento, não referidas, apresentaram sobrecozimento). A semelhança de comportamento eléctrico é notória, reforçando a ideia de que a evolução microestrutural, responsável pelas variações registadas na evolução da condutividade, tende a convergir em condições extremas de sinterização.

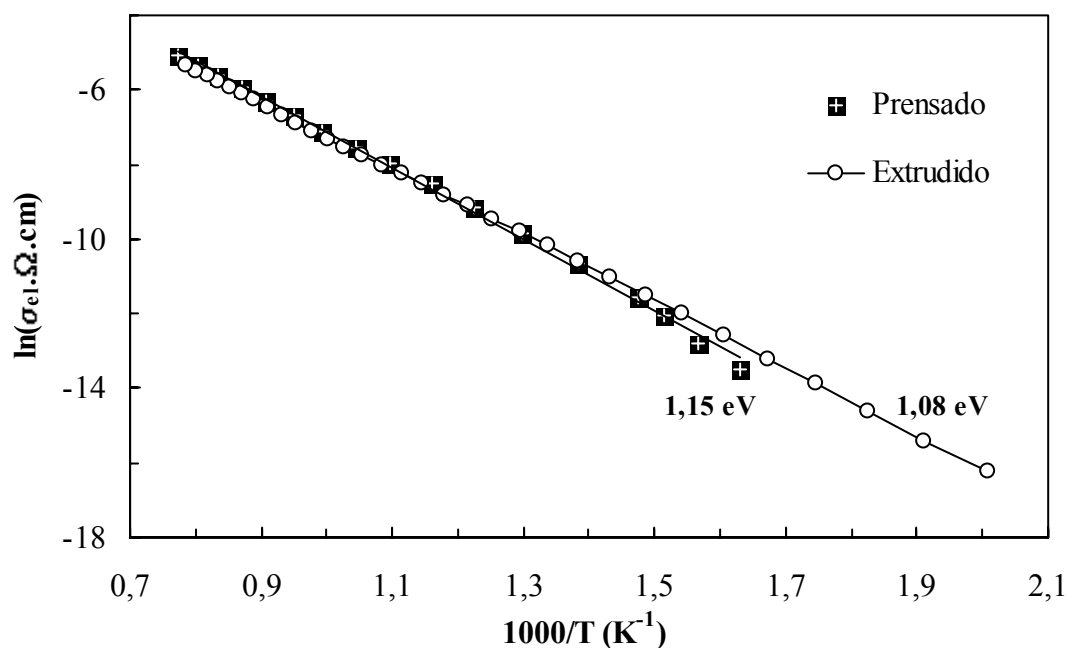


Figura 3.108 - Representação de Arrhenius da evolução da condutividade eléctrica de 42LA sinterizada a  $1650^\circ\text{C}$ , durante 60 horas, e processada por diferentes técnicas.

### 3.6.2.2. Evolução durante o aquecimento

À semelhança da composição 100LA, estudou-se, ainda que de forma menos aprofundada ligeira, a evolução da condutividade de amostras extrudidas durante a calcinação (Figuras 3.109 e 3.110).

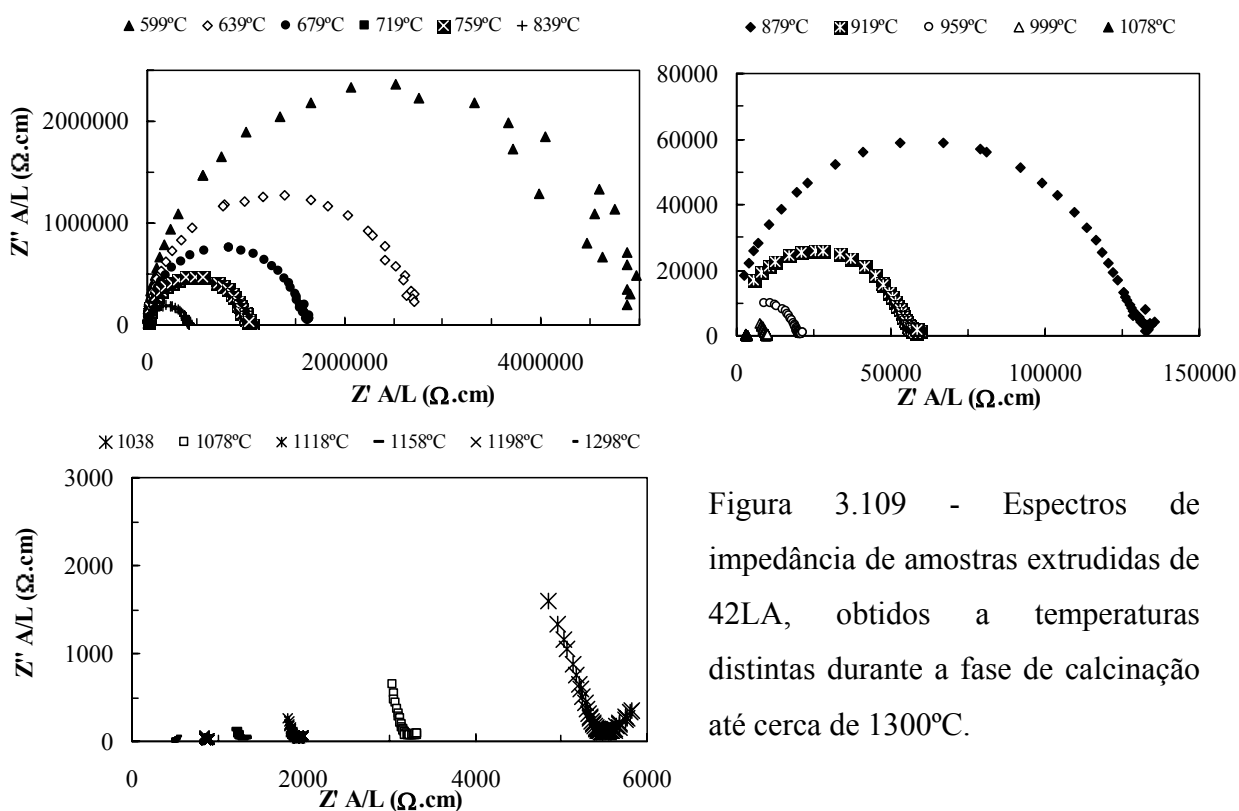


Figura 3.109 - Espectros de impedância de amostras extrudidas de 42LA, obtidos a temperaturas distintas durante a fase de calcinação até cerca de 1300°C.

A evolução é, em parte, semelhante à registada com as amostras de 100LA, com a resposta essencialmente traduzida por um arco simples e relativamente pouco abatido, Figura 3.109. A inflexão por volta de 900°C (Figura 3.110) é agora mais significativa e de sentido positivo, ou seja, traduz um acréscimo mais acentuado de condutividade relacionado com o início provável do processo de sinterização. A sua ocorrência precoce confirma a superior reactividade desta composição, devido à presença de 30 % em peso de argilominerais. A superior condutividade do material relativamente a 100LA permite, com a ponte de impedâncias disponível, obter respostas desde uma temperatura inferior, coincidente com o final da desidroxilação dos minerais argilosos (cerca de 600°C).

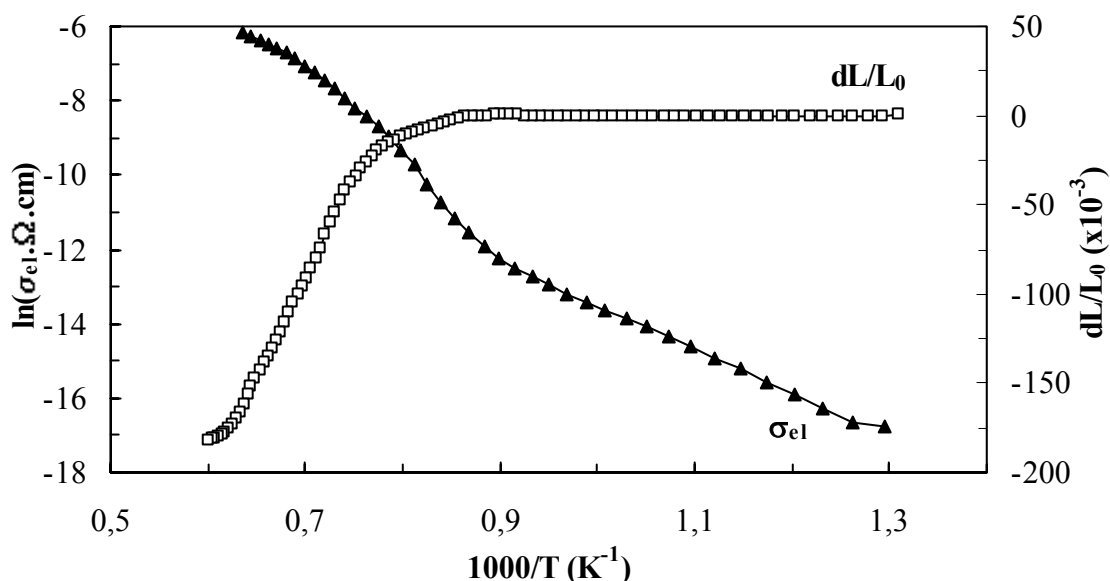


Figura 3.110 - Representação de Arrhenius da evolução da condutividade eléctrica ( $\sigma_{el}$ ) e da retracção linear de amostras extrudidas de 42LA, estimadas durante a calcinação.

Um comportamento semelhante foi registado por Wang e Xiao<sup>33</sup> na tentativa de estudar a evolução da sinterização de uma argila por espectroscopia de impedância. Nesse trabalho, os investigadores consideraram que a “matriz vítrea contínua”, que contém cristais de mulite e quartzo, é a fase condutora. Estes investigadores concluíram que a variação das propriedades eléctricas das amostras (tais como condutividade e perda dieléctrica) são indicativas da formação de uma fase líquida durante o processo de sinterização<sup>33</sup>.

### 3.6.3. Composição 79,5LA

As Figuras 3.111 e 3.112 apresentam espectros de impedância e curvas de Arrhenius da evolução da condutividade, respectivamente, do material 79,5LA sinterizado a temperaturas distintas (composição composta por mulite, alumina e fase vítrea).

Apesar de se tratar de um sistema mais complexo que os anteriores, envolvendo duas fases cristalinas maioritárias - mulite e alumina, a resposta de impedância continua a ser traduzida aparentemente por um arco simples pouco abatido (valores de  $n$  de 0,918 e 0,912 para amostras sinterizadas a 1450 e 1400°C, respectivamente), cuja ordenada tem início na origem. O acentuado aumento de resistividade, com o acréscimo de apenas 50°C na temperatura de sinterização (1400 e 1450°C), é originado por alterações microestruturais (Figura 3.113). Este aumento de resistividade eléctrica é de cerca de duas ordens de

grandeza ( $4,8 \times 10^2$  para  $7,3 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$  a  $1000^\circ\text{C}$ ) e parece coerente com o aumento do tamanho médio de grão e a consequente diminuição do número de fronteiras de grão (redução da área efectiva de condução). Por outro lado, as imagens obtidas sem ataque prévio com ácido fluorídrico (HF), Figura 3.113-C, ilustram a coexistência de cristais de mulite, em forma de agulha, com partículas de alumina ambas incorporadas na matriz vítrea. Parece confirmar-se, também para esta composição, que a presença de fase vítrea e a forma como se encontra distribuída (número de fronteiras de grão por unidade de área de condução) são os factores que controlam a condutividade eléctrica das amostras. Também a evolução dos valores de energia de activação da condução é coerente com esta variação.

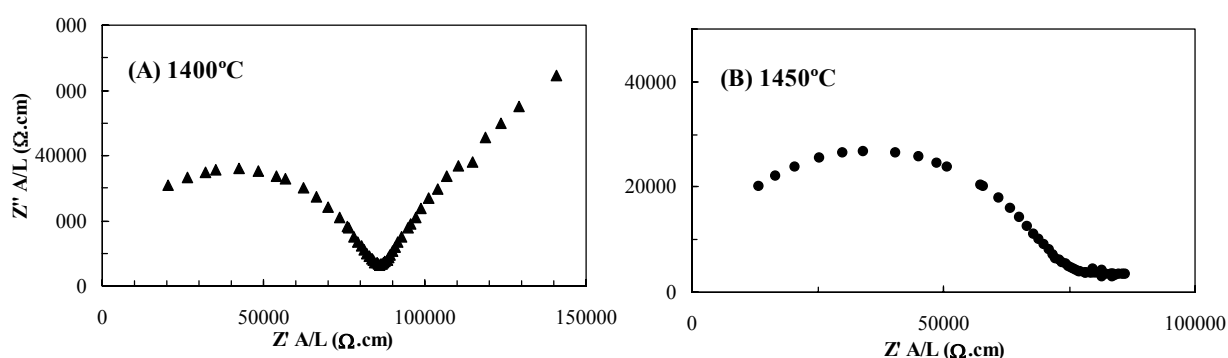


Figura 3.111 - Espectros de impedância de amostras prensadas de 79,5LA sinterizadas a diferentes temperaturas (1 hora de patamar) medidos a  $450^\circ\text{C}$  (A) e a  $1000^\circ\text{C}$  (B).

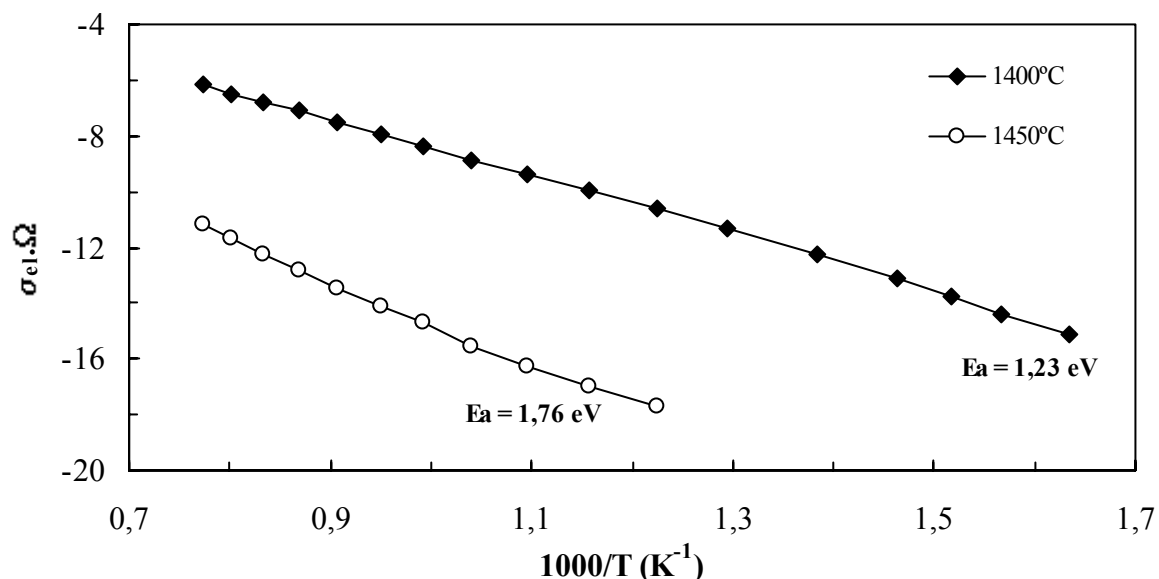


Figura 3.112 - Representação de Arrhenius da condutividade eléctrica de amostras prensadas de 79,5LA, sinterizadas a  $1400^\circ\text{C}$  e  $1450^\circ\text{C}$ . Os coeficientes de correlação do ajuste para determinação da energia de activação são superiores a 0,997.

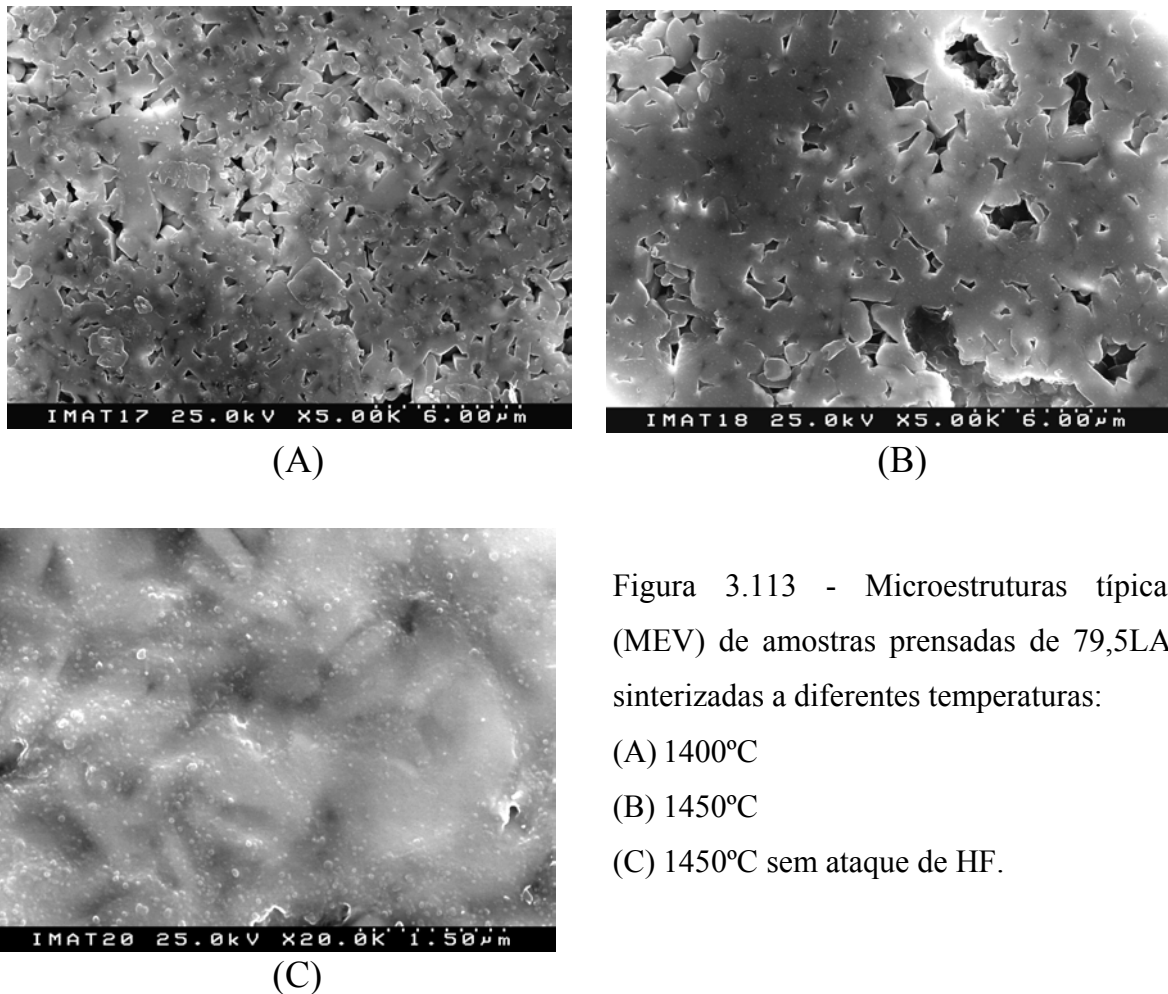


Figura 3.113 - Microestruturas típicas (MEV) de amostras prensadas de 79,5LA, sinterizadas a diferentes temperaturas:

(A) 1400°C

(B) 1450°C

(C) 1450°C sem ataque de HF.

Esta situação é análoga à descrita por Wang e Xiao<sup>33</sup> que, como resposta de impedância de amostras argilosas, registaram um arco simples com ordenada na origem. Estes autores atribuíram a variação da condutividade das amostras à formação de fase vítrea, num composto constituído por cristais de mulite e de quartzo, para além da fase vítrea.

As análises de DRX, Figura 3.12, confirmam o aumento relativo da concentração de alumina com o aumento da temperatura de sinterização (a avaliar pelo aumento do número de contagens dos picos mais representativos) e indicam que a quantidade de mulite é estável para o mesmo intervalo de temperatura. Aparentemente, a evolução da fracção de alumina parece ser responsável pela diminuição do número de fronteiras de grão e pela diminuição da quantidade de fase vítrea (precipitação e cristalização de alumina a partir da fase vítrea). A complexidade microestrutural não possibilita uma quantificação da fracção

volúmica relativa das fases presentes e inviabiliza a aplicação de qualquer modelo de quantificação da condutividade em sistemas compósitos.

### 3.6.4. Composição 25LA

As Figuras 3.114 e 3.115 mostram os resultados obtidos por espectroscopia de impedância com amostras prensadas da composição 25LA (cordierite e fase vítrea).

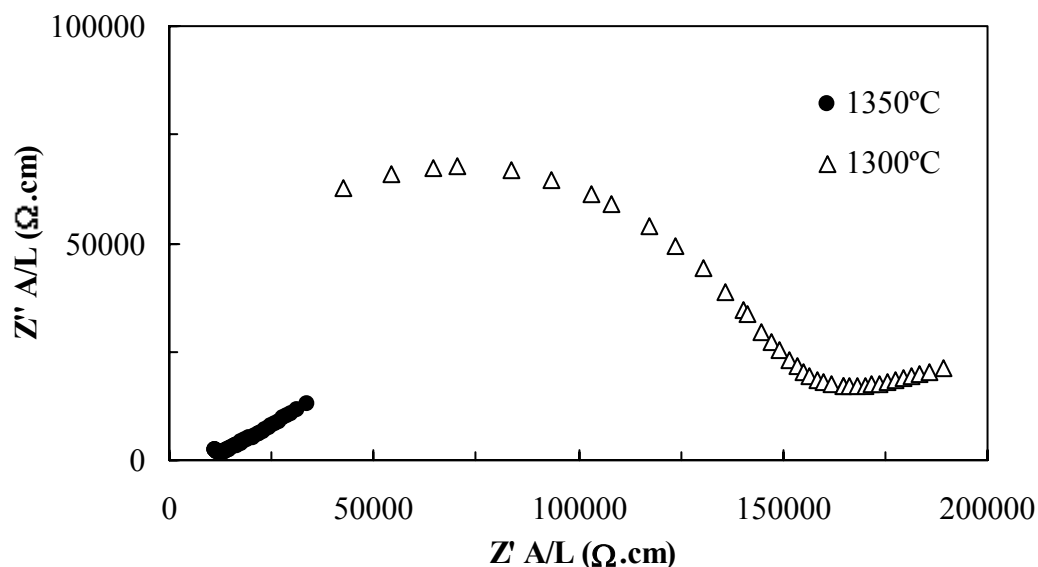


Figura 3.114 - Espectros de impedância de amostras de 25LA prensadas e sinterizadas a diferentes temperaturas (1 hora de patamar), obtidos a 800°C.

A resposta de impedância, Figura 3.114, mostra arcos simples e pouco abatidos ( $0,886 < n < 0,900$ ) equivalente à de um compósito constituído por fase vítrea, cristais de cordierite e por uma fase descontínua isolante (poros), como se pode observar através das microestruturas das Figuras 3.116 e 3.117. Em termos de condutividade, constata-se que são as amostras sinterizadas à temperatura mais elevada, 1350°C, as que possuem maior condutividade eléctrica, por aumento aparente da quantidade de fase vítrea e diminuição de porosidade, como se pode concluir pela observação das fotos de MEV da Figura 3.117-A e B. O volume de poros de cerca de 10 %, determinado por absorção de água, na amostra prensada e sinterizada a 1300°C, diminui para cerca de metade com o aumento de 50°C da temperatura (ver Tabela 3.5).

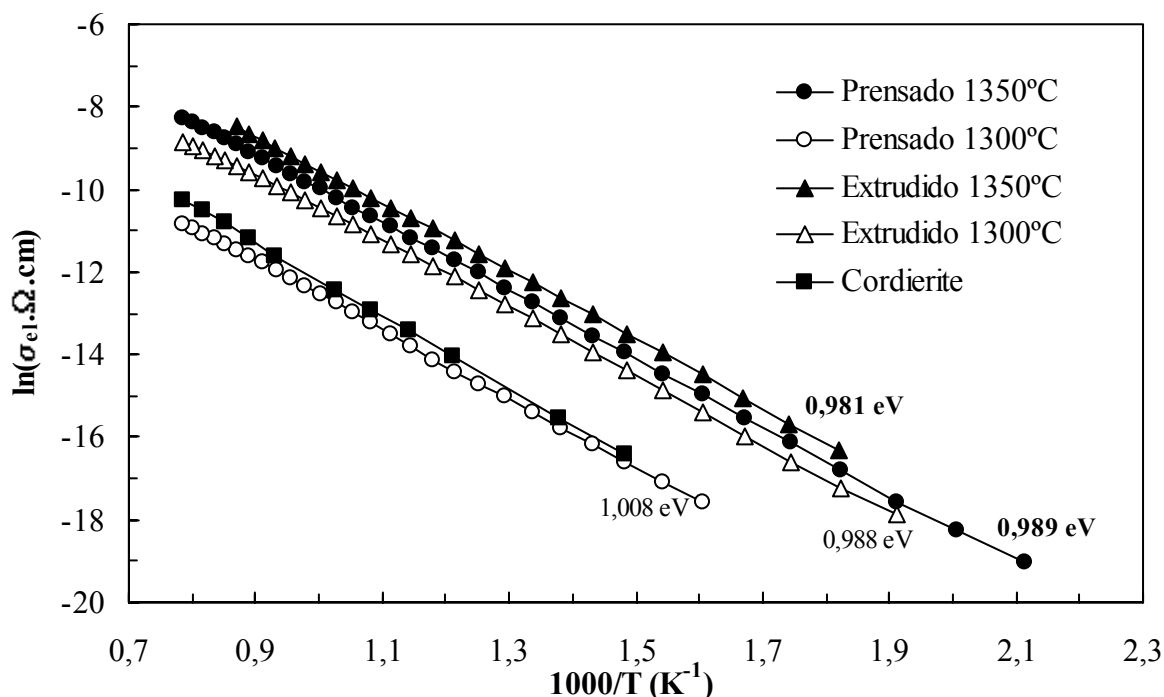
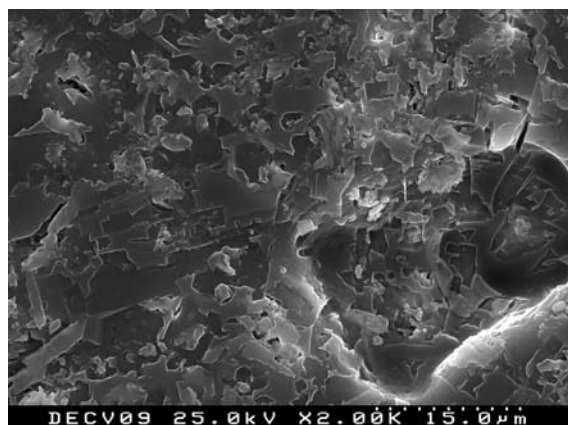


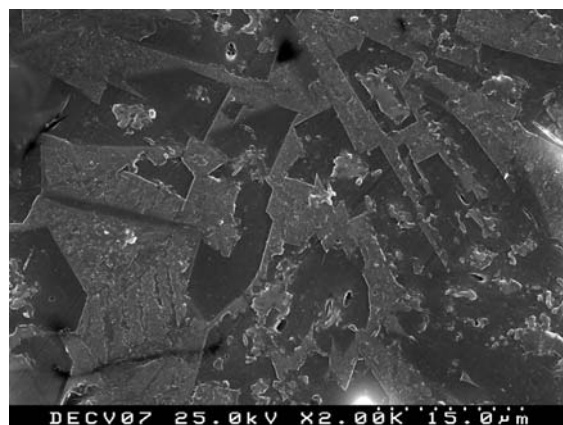
Figura 3.115 - Representação de Arrhenius da evolução da condutividade eléctrica de amostras prensadas e extrudidas de 25LA, sinterizadas a diferentes temperaturas. Para comparação incluem-se os resultados de cordierite comercial prensada e sinterizada pelo fabricante (Annawerk). Os coeficientes de correlação são superiores a 0,999.

As representações de Arrhenius da Figura 3.115 reforçam a ideia de que a diminuição de porosidade e o aumento da quantidade de fase vítrea são os principais factores que condicionam a variação da condutividade eléctrica das amostras de 25LA. As amostras extrudidas, com maior densificação em verde, dão origem a corpos sinterizados menos porosos e com grãos mais pequenos, o que origina superior condutividade das amostras. Medições estereológicas em corpos de 25LA prensados e extrudidos, sinterizados 1350°C (Figura 3.116, fotos (B) e (C)), revelaram que existe maior quantidade relativa de fase vítrea nas amostras extrudidas (cerca de 57,2 % contra 51,2 % na prensada). A avaliação estereológica incidu apenas sobre o material (isto é, ignorando a porosidade da amostra) e revelou que o tamanho médio dos grãos de cordierite de 3,93  $\mu\text{m}$  e 5,57  $\mu\text{m}$ , para corpos extrudidos e prensados, respectivamente. Estes resultados sugerem a existência de alguma dissolução nas amostras extrudidas e sinterizadas a 1350°C. Amostras sinterizadas a 1400°C revelaram intenso sobrecozimento, o que corrobora a possibilidade da dissolução dos grãos de cordierite ter início mais cedo (1350°C).

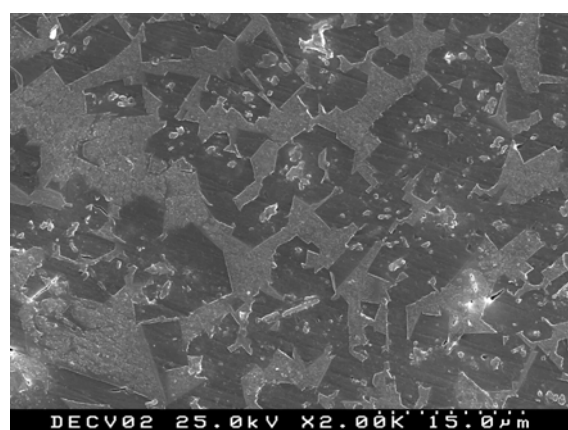




(A)



(B)



(C)

Figura 3.116 - Evolução microestrutural de 25LA: (A) prensada, 1300°C (B) prensada, 1350°C e (C) extrudida, 1350°C. Todas as amostras foram atacadas com HF.

A Figura 3.115 mostra também a evolução da condutividade de cordierite comercial, prensada e sinterizada pelo produtor (Annawerk), que se revelou muito próxima da amostra 25LA prensada e sinterizada a 1300°C, com energias de activação muito semelhantes (1,066 eV e 1,008 eV, respectivamente). Esta semelhança sugere que a cordierite comercial foi processada a temperatura próxima, como é sugerido pela indicação do limite máximo de utilização entre 1300-1320°C. O diagrama de equilíbrio do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$  (Figura 3.3) indica um eutético a 1355°C entre os campos da tridimite, protoenstatite e cordierite, justificando o aumento da quantidade de fase vítrea observada nas amostras de 25LA sinterizadas a 1350°C. Neste contexto, corpos extrudidos ou prensados de 25LA não devem ser submetidos a temperaturas superiores a 1300°C.

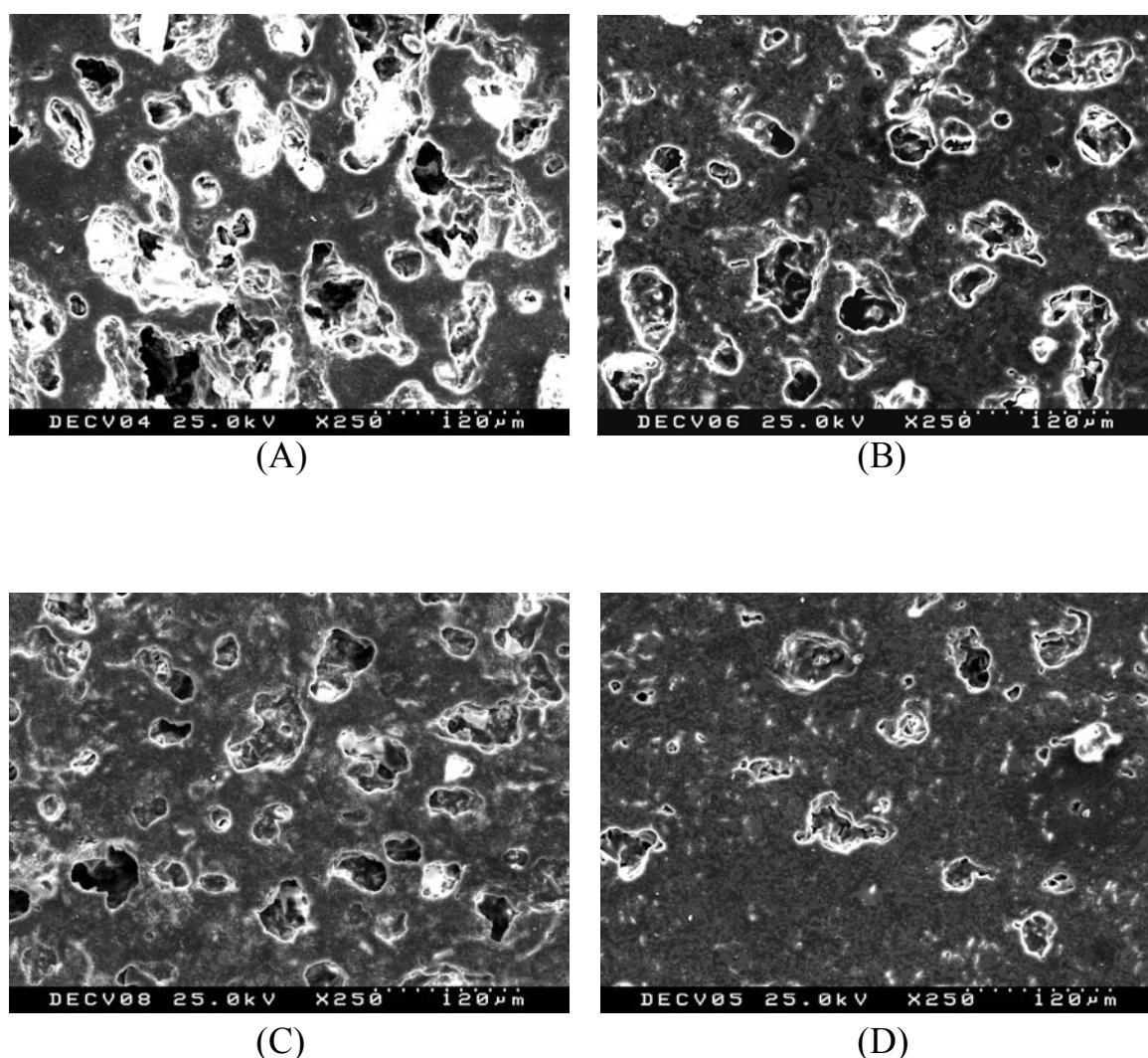


Figura 3.117 - Fotografias de MEV mostrando a evolução da porosidade das amostra de 25LA. Prensada (A) 1300°C e (B) 1350°C; extrudida (C) 1300°C e (D) 1350°C.

Tendo presente a forma como a porosidade da amostra altera os espectros de impedância, com a presença de um novo arco intermédio<sup>37</sup>, confirmada já nas amostras 100LA e 42LA sobrecozidas, constatou-se também que em 25LA prensada e sinterizada a 1300°C (situação que gera maior porosidade) surge, aparentemente, um novo arco com uma localização semelhante (Figura 3.118). O ajuste matemático efectuado<sup>41</sup> sugere a presença de um arco na zona de frequências intermédias, ligeiramente mais abatido em relação ao arco correspondente ao material (valores de  $n$  de 0,908 e 0,853, respectivamente).

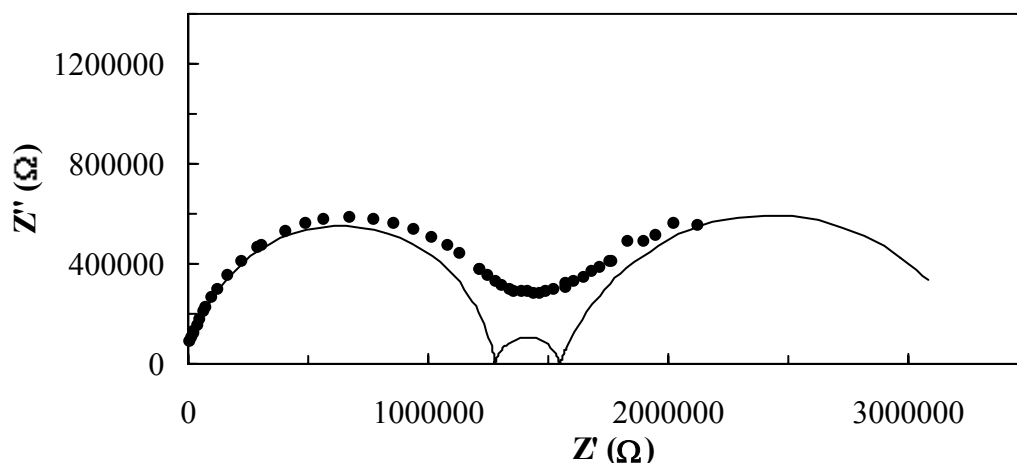


Figura 3.118 - Espectro de impedância da amostra 25LA prensada e sinterizada a 1300°C, obtido a 550°C.

Os valores da resistência eléctrica de 25LA que mais se aproximam dos referidos por outros trabalhos (ver Tabela 1.3) correspondem a amostras obtidas por prensagem e sinterização a 1300°C ( $\rho_{850^{\circ}\text{C}} = 1,10 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$  e  $\rho_{1000^{\circ}\text{C}} = 5,12 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ ) o que reforça a ideia de que são estas as condições favoráveis para a produção de materiais cordieríticos com base em 25LA. A excessiva formação de fase vítrea (fase condutora) é responsável pelas menores resistividades das amostras sinterizadas a temperatura mais elevada ( $\rho_{1000^{\circ}\text{C}} = 2,74 \times 10^3 - 1,44 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ ).

### 3.6.5. Comparação entre composições

As Figuras 3.119 e 3.120 comparam o comportamento eléctrico registado pelas amostras das quatro composições, prensadas e sinterizadas à temperatura mais elevada (sem sobrecozimento), em termos de espectros de impedância e representação de Arrhenius, respectivamente.

A composição 42LA é a mais condutora enquanto que 100LA é a mais isolante, situação justificada pela presença de quantidades relativas distintas de fase vítrea (21,9 e 4,5 %, respectivamente). Enquanto que em 42LA a fracção de fase vítrea é próxima do limite de percolação (estimado anteriormente em cerca de 26 %), em 100LA a quantidade de fase vítrea presente difere em muito do limite de percolação calculado para esta composição (cerca de 20 %). Refira-se ainda que os valores de condutividade eléctrica de alumina e mulite indicados na bibliografia (Tabelas 1.2 e 1.4) são próximos, o que faria prever maior semelhança entre as duas composições.

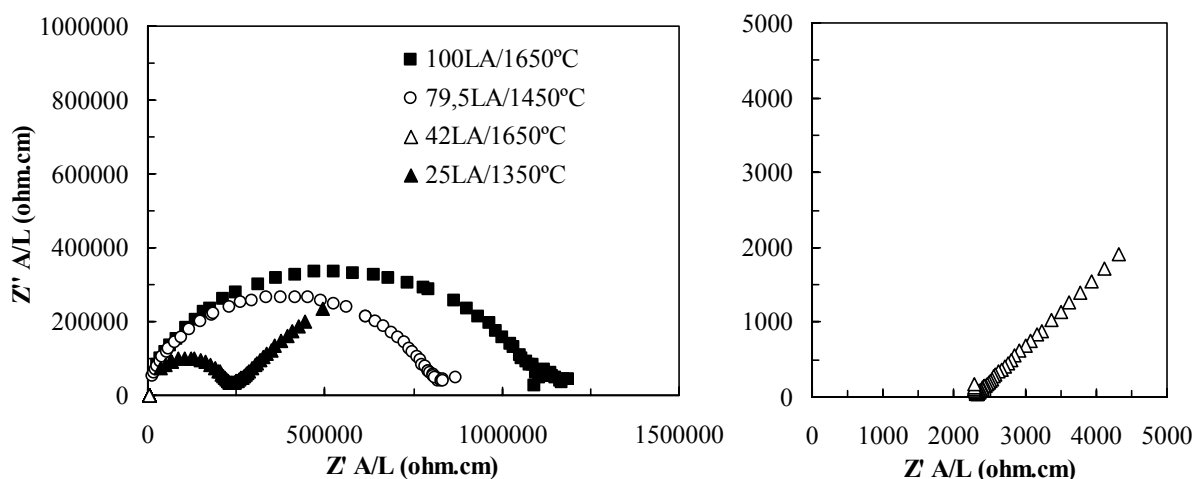
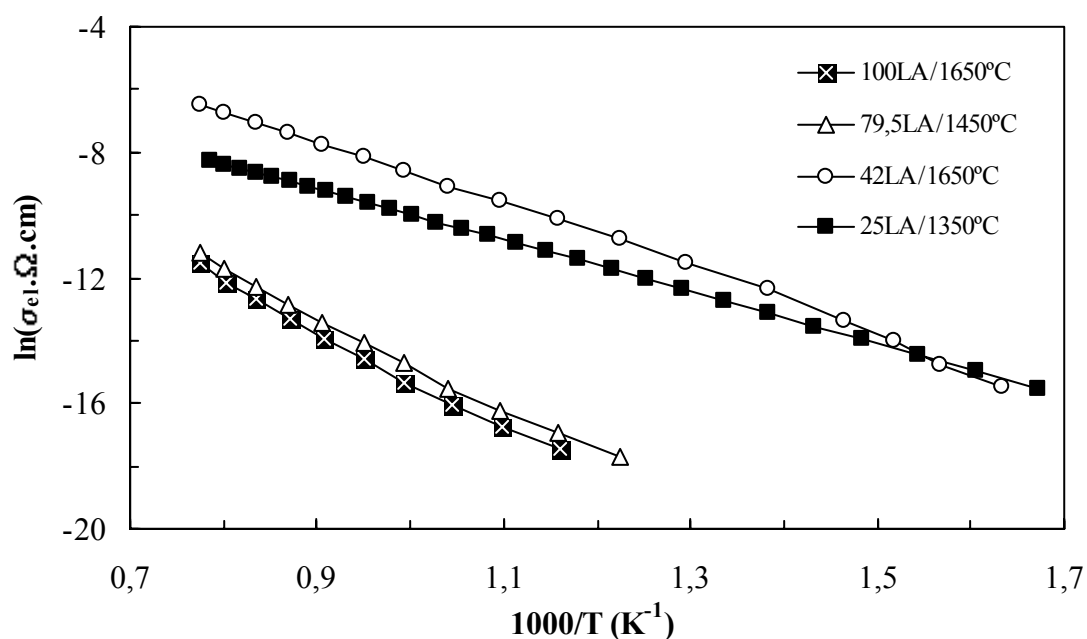


Figura 3.119 - Comparação entre os espectros de impedância das quatro composições prensadas e sinterizadas nas temperaturas mais elevadas, obtidos a 800°C.



3.120 - Representação de Arrhenius da evolução da condutividade das quatro composições prensadas, sinterizadas nas temperaturas mais elevadas e sem que ocorra sobrecozimento.

As composições 79,5LA e 25LA mostram um comportamento intermédio relativamente às duas anteriores, embora se localizem perto de 100LA e 42LA, respectivamente, como reflexo de semelhanças microestruturais. A composição 79,5LA é composta por mulite e alumina e revela um comportamento muito semelhante ao de 100LA, com arcos bem

definidos e relativamente pouco abatidos a 800°C (Figura 3.119). A composição 25LA, que possui elevada quantidade de fase vítrea a 1350°C (cerca de 51 %) e significativa fracção de poros (menor área efectiva de condução), evidencia valores de condutividade próximos de 42LA, mas energia de activação diferente.

A permitividade dieléctrica relativa (ou constante dieléctrica)  $\epsilon_r$ , é uma propriedade característica do material que traduz a combinação das orientações electrónica, iónica e dipolar, para originar polarização no campo eléctrico do isolador<sup>54</sup>. Os valores mais baixos de  $\epsilon_r$  correspondem, em geral, a amostras com superior carácter isolante, conforme foi já anteriormente referido por Ping Gu et al<sup>55</sup> nos estudos de hidratação de cimento Portland (por espectroscopia de impedância) e são, neste estudo, atribuídos à composição rica em alumina,  $\epsilon_{r\ 100LA} \approx 11$  (embora ligeiramente superior ao da alumina comercial, cerca de 8,8, ver Tabela 1.2).

Confirmando esta tendência, a composição 42LA apresenta valores elevados de permitividade dieléctrica relativa (22,5 - 55,3), superiores aos indicados pela bibliografia para a mulite pura (entre 6,6 - 8,4). Também 25LA evidencia valores semelhantes ( $\epsilon_{r\ 25LA} = 22 - 26$ ) e superiores aos da cordierite pura ( $\approx 5$ , Tabela 1.3). Análogo resultado verificou-se entre amostras da mesma composição mas processadas por diferentes técnicas, por exemplo: 42LA/extrudida apresenta valores de  $\epsilon_r$  inferiores aos de amostras prensadas, dado que as amostras extrudidas desta composição são mais resistivas (Figura 3.106).

### 3.7. Referências

1. R.C. Mackenzie “Differential thermal analysis”, Vol. 2, Academic Press, London, (1972).
2. M.J. Ribeiro, D.U. Tulyaganov, J.M. Ferreira and J.A. Labrincha “Recycling of Al-rich industrial sludge in refractory ceramic pressed bodies”, *Ceramics International*, 28 [3], p. 319-326, (2002).
3. P. Nunes, M.J. Ribeiro, J.M.F. Ferreira, C.S. Bóia, J.A. Labrincha “Mullite-based materials obtained from industrial wastes and natural sub-products”, *Proc. TMS Fall Meeting on Recycling and Waste Treatment in Mineral and Metal Processing: Technical and Economic Aspects*, Vol.2, p. 359-368, ed. B. Bjorkman, C. Samuelsson, J. Wikstrom, Lulea, Sweden, (2002).
4. D.U. Tulyaganov, S.M.H. Olhero, M.J. Ribeiro, J.A. Labrincha and J.M. Ferreira “Mullite-alumina refractory ceramics obtained from mixtures of natural common

- materials and recycled Al-rich anodizing sludge”, *J. Mat. Synt. Proc.*, 10 [6], p. 311-318 (2002).
5. A. Souto, F. Guitian and S. de Aza “Purification of mullite by reduction and volatilization of impurities”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [10], p. 2660-2664 (1999).
  6. C.J. McConville, W.E. Lee and J.H. Sharp “Microstructural evolution in fired kaolinite”, *British Ceramic Transactions*, 97 [4], p. 162-168 (1998).
  7. Marcos Lomba, RC2 ESPANHA, S.A., Grupo Imerys, comunicação privada (2004).
  8. P.V.S.M. Vasconcelos “Produção de camadas porosas de diatomite pela técnica de processamento de cintas”, Tese de Mestrado em Engenharia de Materiais, Universidade de Aveiro (1997).
  9. B. Schulz and W. Carty, “Degradation of gypsum mold materials”, *Cer. Eng. Sci. Proc.*, 19 [2], p. 87-98 (1998).
  10. M.J. Ribeiro, J.M. Ferreira and J.A. Labrincha “Plastic Behaviour of different ceramic pastes processed by extrusion”, *Ceramics International* (in press).
  11. M.J. Ribeiro, J.M. Ferreira and J.A. Labrincha “Extrusion of recycled pastes based on Al-rich anodising sludge”, *Proc. of Eighth ECERs*, Istambul, Turkey, 29 June-3 July, (2003).
  12. P.V. Vasconcelos, J.A. Labrincha and J.M. Ferreira “Processing of diatomite from colloidal suspensions-slip casting” *British Ceramic Transaction*, 97 [1], p. 24-28 (1998).
  13. R. Goren, T. Baykara and M. Marsoglu “Effects of purification and heat treatment on pore structure and composition of diatomite”, *British Ceramic Transaction*, 101 [4], p. 177-180 (2002).
  14. H. Böhm and S. Blackburn “Agglomerate breakdown in fine alumina powder by multiple extrusion”, *Journal of Materials Science*, 29, p. 5779-5786 (1994).
  15. M. Barsoum “Fundamentals of ceramics”, McGraw-Hill International Editions, p. 331-390, Singapore (1997).
  16. Z. Liang and S. Blackburn “Co-extrusion of multilayered tubes”, *British Ceram. Proc.*, 58, p. 113-124 (1998).
  17. Y. Du, N.M. Sammes e G.A. Tompsett “Optimisation parameters for the extrusion of thin YSZ tubes for SOFC electrolytes”, *Jor. Eur. Ceram. Soc.*, 20, p. 959-965 (2000).
  18. J.F. Wight Jr and J.S. Reed “Nonaqueous aluminum nitride extrusion: I, die-entry flow behavior”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 [7], p. 1681-1688 (2002).
  19. J.J. Benbow, S.H. Jazayeri and J. Bridgwater “Prediction of extrusion of ceramic pastes through conical dies”, *Proc. of 2nd Conference of European Ceramic Society*, Vol. 1, p. 373-377, Augsburg, September (1991).
  20. A. Ekonomakou, A. Tsetsekou and C.J. Stournaras “The influence of binder properties on the plasticity and the properties of raw extruded ceramics”, *Proc. of Fifth Euro-Ceramics*, ed. *Key Engineering Materials*, Part 1, p. 420-423 (1997).
  21. R.N. Das, C.D. Madhusoodana and K. Okada “Rheological studies on cordierite honeycomb extrusion”, *J. of Eur. Ceram. Soc.*, 22, p. 2893-2900 (2002).

22. Z. Liang and S. Blackburn “Design and characterisation of a co-extruder to produce trilayer ceramic tubes semi-continuously”, *J. of Eur. Ceram. Soc.*, 21, p. 883-892 (2001).
23. J.J. Benbow, E.W. Oxley and J. Bridgwater “The extrusion mechanics of pastes - the influence of pastes formulation on extrusion parameters”, *Chemical Engineering Science*, 42 [9], p. 2151-2162 (1987).
24. J. Zheng, W.B. Carlson and J.S. Reed “Flow mechanics on extrusion through a square-entry die”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 [11], p. 13011-1316 (1992).
25. A.S. Burbidge and J. Bridgwater “The single screw extrusion of pastes”, *Chemical Engineering Science*, Vol.50 [16], p. 2531-2543 (1995).
26. S. Blackburn, comunicação privada (2003).
27. G.Y. Onada and L.L. Hench “Ceramic processing before firing”, John Wiley & Sons, New York (1978).
28. B.J. Christensen, R.T. Coverdale, R.A. Olson, S.J. Ford, E.J. Garboczi, H.M. Jennings and T.O. Mason “Impedance spectroscopy of hydrating cement-based materials: measurement, interpretation, and application”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 [11], p. 2789-2804 (1994).
29. C. Liu, Y. Huang and H. Zheng “Study of the hydration process of calcium phosphate cement by AC impedance spectroscopy”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [4], p. 1052-1057 (1999).
30. Z. Liu and J.J. Beaudoin “An assessment of the relative permeability of cement systems using AC impedance techniques”, *Cement and Concrete Research*, 29, p. 1085-1090 (1999).
31. R.T. Coverdale, E.J. Garboczi, H.M. Jennings, B.J. Christensen and T.O. Mason “Computer simulation of impedance spectroscopy in two dimensions: application to cement paste”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 [6], p. 1513-1520 (1993).
32. Y.El Hafiane. A.Smith, J.P. Bonnet, P. Abélard and P. Blanchart “Electrical characterization of aluminous cement at the early age in the 10 Hz-1 GHz frequency range”, *Cement and Concrete Research*, 30, p. 1057-1062 (2000).
33. X. Wang and P. Xiao “Characterisation of clay sintering process using impedance spectroscopy”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22, p. 471-478 (2002).
34. N. Vancaster, G. Moortgat and F. Cambier “Characterisation of pressed clay products by electrochemical impedance spectroscopy”, *Tile & Brick Int.*, 16 [5], p. 322-327 (2000).
35. S. Hussain, I. Barbariol S. Roitti and O. Sbaizero “Electrical conductivity of an insulator matrix (alumina) and conductor particle (molybdenum) composites”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23, p. 315-321 (2003).
36. D.Z. Florio and R. Muccillo “Sintering of zirconia-yttria ceramics studied by impedance spectroscopy”, *Solid State Ionics*, 123, p. 301-305 (1999).
37. L. Dessemond, J. Guindet, A. Hammou and M. Kleitz “Impedancemetric characterization of cracks and pores in zirconia based materials”, *Proc. of the Second*

- International Symposium on SOFC*, ed. F. Gross, P. Zegers, S.C. Singhal and O. Yamamoto, p. 409-416, CEC, Brussels (1991).
38. C.M.S. Rodrigues, J.A. Labrincha and F.M.B. Marques “Degradation of zirconia based oxygen sensors in glass melting furnaces”, *Ionics*, 2, p. 12-18 (1996).
  39. C.M.S. Rodrigues “Sensores de oxigénio para fornos de fusão de vidro”, Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro, (1999).
  40. Alumina as a ceramic material”, Ed. by W.H. Gitzen, *Am. Ceram. Soc.*, Special Publication N°4, Westerville, Ohio (1970).
  41. J.C.C. Abrantes “ISA – Impedance Spectroscopy Analysis” (2000).
  42. D.S. McLachlan, M. Blaszkiewicz and R.E. Newnham “Electrical resistivity of composites”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 [8], p. 2187-2203 (1990).
  43. D.S. McLachlan “An equation for the conductivity of binary mixtures with anisotropic grain structures”, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 20, p. 865-877 (1987).
  44. Product Data, Alcoa World Chemicals, AP/EU/008/01 02 / MSDS 154.
  45. “Mullite and mullite matrix composites”, *Ceramic Transactions*, Ed. Am. Ceram. Soc., USA (1990).
  46. S.P. Chaudhuri, S.K. Patra and A.K. Chakraborty “Electrical resistivity of transition metal ion doped mullite”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19, p. 2941-2950 (1999).
  47. I. Rommerskirchen, F. Chávez and D. Janke “Ionic conduction behaviour of mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) at 1400 to 1600°C”, *Solid State Ionics*, 74, p. 179-187 (1994).
  48. A. Souto, F. Guitian and S. de Aza “Purification of mullite by reduction and volatilization of impurities”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [10], p. 2660-2664 (1999).
  49. “JANAF thermochemical tables”, *J. Phys. Chem. Reference Data*, 14, p. 156 (1985).
  50. Z. Xiao and B.S. Mitchell “Mullite decomposition kinetics and melt stabilization in the temperature range 1900-2000°C”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [4], p. 761-767 (2000).
  51. C. Baudín and M.P. Villar “Influence of thermal aging on microstructural development of mullite containing alkalis”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 [10], p. 2741-2745 (1998).
  52. C.J. McConville, W.E. Lee and J.H. Sharp “Microstructural evolution in fired kaolinite”, *British Ceramic Transactions*, 97 [4], p. 162-168 (1998).
  53. S.P. Chaudhuri “Electrical resistance of mullite porcelain and its probable use as temperature sensor”, *Interceram*, 50 [2], p. 98-101 (2001).
  54. M.A. Camerucci, G. Urretavizcaya, M.S. Castro and A.L. Cavalieri “Electrical properties and thermal expansion of cordierite and cordierite-mullite materials”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21, p. 2917-2923 (2001).
  55. P. Gu, P. Xie and J.J. Beaudoin “Computer simulation of impedance behaviour in hydrating Portland cement systems”, *Advances in Cement Research*, 5 [20], p. 171-176 (1993).



## **4. Conclusões gerais e sugestões de trabalho futuro**

Sumariam-se de seguida as principais conclusões deste estudo e apontam-se algumas sugestões de trabalho futuro, no sentido de aprofundar alguns pormenores que não foram totalmente esclarecidos.

Em geral, demonstrou-se que a reutilização da lama de anodização e de um sub-produto da indústria extractiva (diatomite) no fabrico de diferentes corpos cerâmicos é tecnologicamente possível, apesar de existirem limitações de processamento em situações particulares (com 25LA por enchimento e com 79,5LA por extrusão, p.ex.). Após optimização das condições de processamento, as formulações apresentam propriedades semelhantes às de materiais comerciais de composição análoga.

A utilização da lama de anodização em diferentes estados de partida, isto é, húmida, seca ou calcinada, permitiu concluir que as maiores vantagens, em termos de processamento, se observam com o material calcinado. Contudo, o estágio de calcinação envolve custos adicionais, também no tratamento dos efluentes gasosos sulfurosos.

A extrusão de pastas cerâmicas, contendo lama de anodização, e em particular a conformação de tubos ocos foi extensivamente estudada. As curvas de tensão/deformação permitiram afinar as condições de extrudibilidade das pastas e revelaram-se muito sensíveis a pequenas oscilações das propriedades plásticas. Permitiram ainda estimar o valor da *tensão de cedência* característica das diferentes pastas, facilitando o ajuste do modelo de Benbow por redução do número de parâmetros a calcular. A optimização das condições de extrusão foi conseguida mediante adição controlada de agentes plastificantes e lubrificantes.

Os resultados experimentais obtidos com a extrusora de êmbolo são ajustados pelo modelo de Benbow, que se revelou aplicável a diferentes tipos de fieiras e diversas formulações. Com o seu uso perspectivaram-se as melhores condições de extrusão para a conformação de tubos ocos. Os cinco parâmetros de Benbow permitem justificar as diferenças de extrudibilidade e dão indicações sobre os tipos de fluxos dominantes em cada ensaio.

A extrusão das pastas em condições semelhantes ao processamento industrial foi testado numa extrusora de tripla hélice com vácuo, onde, apesar das dificuldades de variação na

velocidade do extrudido, foi possível estabelecer ajustes tendo ainda por base o modelo de Benbow e comparar o comportamento das composições nos dois tipos de extrusoras.

Os ajustes ao modelo de Benbow usados neste trabalho, tirando partido de duas fieiras de geometria igual mas de comprimento diferenciado, permitiram calcular os respectivos parâmetros em duas etapas distintas; dois numa primeira etapa ( $m$  e  $\beta$ ) e três numa segunda ( $n$ ,  $\alpha$ , e  $\tau_0$ ). A utilização desta metodologia pode considerar-se inovadora, uma vez que não é referida em nenhum trabalho científico.

Apesar de ainda pouco usado por outros investigadores, o *coeficiente de fricção* ( $\mu$ ) indicou potencialidades como indicador do grau de extrudibilidade das pastas. Por outro lado, demonstrou-se que o contributo de diferentes tipos de fluxos plásticos no interior da fieira (convergente ou paralelo) pode ser aferido através dos factores  $\alpha V^n$  e  $\beta V^m$ . Observou-se que o comportamento da pasta 100LA (à base de alumina) é dominado por fluxos paralelos, enquanto que nas pastas cordieríticas (25LA e 25LA-a) o processo é controlado por fluxos convergentes.

Os resultados obtidos no processamento de tubos ocos em extrusoras de tripla hélice com vácuo, para além da aproximação à escala industrial, contribuem significativamente para um melhor esclarecimento sobre este tipo de extrusão, até agora muito pouco estudada cientificamente (apenas se encontraram duas referências bibliográficas que referem a aplicação do modelo de Benbow em extrusoras de dupla hélice com vácuo) e permitem, sobretudo, perspectivar as melhores condições de extrusão de tubos ocos a partir de diferentes pastas LA à escala industrial.

A caracterização eléctrica, efectuada por espectroscopia de impedância, confirmou o carácter isolante das amostras sinterizadas. Os resultados obtidos sugerem que a quantidade e composição da fase vítrea, rica em iões de superior mobilidade, e a sua distribuição espacial (número de fronteiras de grão por unidade de área de condução) são os factores que controlam a condutividade eléctrica neste tipo de amostras.

Os valores de resistividade eléctrica obtidos para as composições LA e determinados a 1000°C são, de um modo geral, idênticos ou ligeiramente inferiores aos referidos na bibliografia para produtos de natureza semelhante: cerca de  $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$  para corpos mulíticos,  $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$  para corpos cordieríticos e  $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$  para corpos à base de alumina. A menor resistividade eléctrica das amostras agora estudadas resulta da presença de

quantidade razoável de fase vítrea rica em iões condutores, menos abundante em amostras obtidas a partir de componentes puros.

velocidade do extrudido, foi possível estabelecer ajustes tendo ainda por base o modelo de Benbow e comparar o comportamento das composições nos dois tipos de extrusoras.

Os ajustes ao modelo de Benbow usados neste trabalho, tirando partido de duas fieiras de geometria igual mas de comprimento diferenciado, permitiram calcular os respectivos parâmetros em duas etapas distintas; dois numa primeira etapa ( $m$  e  $\beta$ ) e três numa segunda ( $n$ ,  $\alpha$ , e  $\tau_0$ ). A utilização desta metodologia pode considerar-se inovadora, uma vez que não é referida em nenhum trabalho científico.

Apesar de ainda pouco usado por outros investigadores, o *coeficiente de fricção* ( $\mu$ ) indicou potencialidades como indicador do grau de extrudibilidade das pastas. Por outro lado, demonstrou-se que o contributo de diferentes tipos de fluxos plásticos no interior da fieira (convergente ou paralelo) pode ser aferido através dos factores  $\alpha V^n$  e  $\beta V^m$ . Observou-se que o comportamento da pasta 100LA (à base de alumina) é dominado por fluxos paralelos, enquanto que nas pastas cordieríticas (25LA e 25LA-a) o processo é controlado por fluxos convergentes.

Os resultados obtidos no processamento de tubos ocos em extrusoras de tripla hélice com vácuo, para além da aproximação à escala industrial, contribuem significativamente para um melhor esclarecimento sobre este tipo de extrusão, até agora muito pouco estudada cientificamente (apenas se encontraram duas referências bibliográficas que referem a aplicação do modelo de Benbow em extrusoras de dupla hélice com vácuo) e permitem, sobretudo, perspectivar as melhores condições de extrusão de tubos ocos a partir de diferentes pastas LA à escala industrial.

A caracterização eléctrica, efectuada por espectroscopia de impedância, confirmou o carácter isolante das amostras sinterizadas. Os resultados obtidos sugerem que a quantidade e composição da fase vítrea, rica em iões de superior mobilidade, e a sua distribuição espacial (número de fronteiras de grão por unidade de área de condução) são os factores que controlam a condutividade eléctrica neste tipo de amostras.

Os valores de resistividade eléctrica obtidos para as composições LA e determinados a 1000°C são, de um modo geral, idênticos ou ligeiramente inferiores aos referidos na bibliografia para produtos de natureza semelhante: cerca de  $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$  para corpos mulíticos,  $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$  para corpos cordieríticos e  $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$  para corpos à base de alumina. A menor resistividade eléctrica das amostras agora estudadas resulta da presença de

quantidade razoável de fase vítrea rica em iões condutores, menos abundante em amostras obtidas a partir de componentes puros.

A aplicação do *Modelo Geral dos Meios Efectivos* no ajuste dos valores de condutividade das composições 100LA e 42LA, indica que uma microestrutura composta por grãos isolantes e arredondados (em 100LA) origina um valor inferior do limite de percolação, a que corresponde um valor do parâmetro morfológico,  $z$ , dentro da universalidade indicada por outros investigadores.

Confirmaram-se as potencialidades da espectroscopia de impedância como técnica auxiliar no estudo da evolução microestrutural de amostras cruas e sinterizadas, como complemento de outras técnicas mais comuns de MEV e dilatometria. A utilização desta técnica na previsão do início do sobrecozimento de amostras cerâmicas foi utilizada com sucesso neste trabalho e representa um carácter inovador.

Uma outra importante contribuição deste trabalho foi o de alertar para o facto de amostras de composição igual, mas conformadas por diferentes técnicas, desenvolverem microestruturas finais suficientemente distintas e capazes de influenciar as respectivas propriedades, nomeadamente a condutividade eléctrica. Demonstrou-se também que um aumento do tempo de exposição à temperatura máxima de sinterização (sem ocorrência de sobrecozimento) tende a anular as referidas diferenças.

Finalmente, a refractariedade a quente dos materiais obtidos mostrou-se determinante na aferição do desempenho destes produtos, quando solicitados mecanicamente a temperaturas relativamente elevadas (até 1280°C). Ficou demonstrado que a forma dos cristais desenvolvidos e/ou a quantidade de fase vítrea são os factores determinantes na resistência à flexão a quente. Dada a forma acicular dos cristais de mulite, os produtos desenvolvidos à base desta fase cristalina superaram as condições de teste mais extremas, enquanto que os grãos arredondados da  $\alpha$ -alumina e a excessiva quantidade de fase vítrea das amostras cordieríticas parecem ser os factores responsáveis pelos fracos desempenhos observados.

A realização deste trabalho permitiu esclarecer aspectos importantes da reciclagem de um resíduo industrial como produto cerâmico, com destaque para o processamento e a

caracterização dos produtos finais de utilização refractária/isolante eléctrico. No entanto, permanecem alguns aspectos que importa esclarecer:

- i) a vantajosa pré-calcinação da lama de anodização até 1400°C pode originar alguns problemas de impacto ambiental e durabilidade do próprio forno, dada a libertação de alguns sulfatos (cerca de 2,6 % de SO<sub>3</sub> a 1100°C), que importa avaliar no futuro;
- ii) embora a presença de talco na composição 25LA seja, aparentemente, responsável pelas dificuldades acrescidas em termos de desfloculação e extrusão das respectivas pastas, continua por esclarecer a origem exacta destas dificuldades e perceber de que forma poderão vir a ser solucionadas;
- iii) estudos complementares com curvas de tensão/deformação e uma melhor sistematização experimental poderão potenciar o uso desta técnica para a caracterização plástica de diferentes pastas;
- iv) a extrusão através de fieiras contendo zonas com geometria toroidal mostrou-se vantajosa em termos de processamento experimental, mas originou dificuldades de modelação matemática, dado não existir ainda uma equação que defina a perda de pressão sofrida pelo fluxo plástico através de zonas com esta configuração. A dedução matemática de uma equação, com base no modelo existente, parece oportuna;
- v) a utilização de um conjunto pré-definido de fieiras de tubos maciços com diferentes razões L/D poderá revelar-se vantajosa na determinação dos parâmetros de Benbow;
- vi) as limitações experimentais observadas na extrusão de tripla hélice com vácuo, sugerem futuras alterações à montagem usada, para permitir testar um leque mais amplo de velocidades de extrusão e/ou controlar a velocidade de rotação da hélice final;
- vii) a possibilidade de existirem respostas eléctricas diferentes com a variação do tipo de atmosfera, para as diferentes amostras sinterizadas, não foi avaliada. Dado que a maioria dos produtos comerciais análogos podem ser usados em diferentes tipos de atmosferas, seria importante avaliar a resposta eléctrica dos materiais processados à base de lama aluminosa, por exemplo em função da pressão parcial de oxigénio.